Apuntes de Termodinámica

Francisco Javier Gil Chica

Marzo de 2007

Índice general

Capítulo 1

Introducción y primeros principios

1.1. Objeto

Nos proponemos hacer una revisión de la Termodinámica del equilibrio (TD en lo sucesivo). Entre todas las ciencias físicas, ésta es la más fundamental. Por dos razones: por su naturaleza estrictamente macroscópica y por su independencia de cualquier otra teoría física.

Esta introducción tomará como referencia los libros de Planck, Adkins, Callen y Biel, además de algunos apuntes y artículos encontrados en la red, en especial los de Julio Güémez, de la Universidad de Cantabria. No serán éstas unas notas originales, y en ese sentido siempre remitiremos a los textos más prestigiosos.

Por otro lado, nos planteamos la necesidad de hacer un tratamiento lo más general posible, huyendo por norma de los sistemas simples y con especial énfasis de los «gases perfectos», cuya inclusión sistemática en los tratados de TD lleva al estudiante a pensar que ésta es la ciencia de los gases. Por supuesto, no habrá referencias a calorimetría ni termometría, disciplinas importantes mientras la TD se estaba fundamentando y desde luego en aplicaciones técnicas, pero sin mucha relevancia teórica.

Es nuestro deseo hacer un tratamiento riguroso matemáticamente, pero sin exacerbarlo como ocurre con frecuencia en textos matemáticos, hasta el punto en que se hacen prácticamente ilegibles. Buscaremos por tanto en estos apuntes un nivel adecuado a la materia que se dilucida. Desgraciadamente,

los trabajos fundamentales de Caratheodory donde se formula el segundo principio son difíciles de encontrar y de asimilar, por lo que nos adheriremos aquí al argumento de Buchdahl tal y como es recogido en Adkins, que parece un buen compromiso entre rigor matemático y argumentación física bien fundada experimentalmente.

Pasaremos por encima de enojosas formalizaciones de conceptos como sistema termodinámico, sistema aislado térmicamente, sistema abierto o cerrado y otros similares, que o bien son comprensibles directamente, o bien lo serán en su contexto cuando llegue el momento o bien pueden encontrarse suficientemente explicados en otros lugares. Nos limitamos a introducir una serie de definiciones.

Un sistema termodinámico (ST) es una porción macroscópica del mundo físico. Esta porción puede considerarse separada del resto del mundo sólo conceptualmente mediante una superficie imaginaria que llamamos *frontera*, o bien realmente mediante una *pared*. Aquello que queda fuera del ST se denomina *entorno*, y a la suma del ST más su entorno le llamamos *universo*.

Si la composición y propiedades físicas de un sistema son las mismas en todo punto se habla de sistema *homogéneo*. Si está compuesto por varios subsistemas homogéneos se llama *heterogéneo*.

Los ST pueden interaccionar con el entorno y entre sí. Cuando un ST no interacciona con su entorno se dice que está *aislado*. Todo ST está sometido a restricciones (p. ej. está confinado en un volumen). Las ligaduras pueden estar definidas por las paredes que separan al sistema del entorno, y entonces se llaman *externas*, o por las paredes que separan los distintos subsistemas, y entonces se llaman *internas*. Cuando la pared impide intercambios de materia entre el ST y el entorno se dice de ella que es *impermeable*; *permeable* en caso contrario. Una pared es *semipermeable* si permite el intercambio de ciertas especies químicas, y no de otras.

Cuando la pared mantiene el volumen del ST se llama *rígida*.

Cuando la pared no sólo es impermeable, sino que impide el contacto térmico del sistema con su entorno se llama *adiabática*; *diatérmana* en caso contrario.

1.2. El principio cero de la TD

La TD es una ciencia macroscópica que como toda ciencia física tiene su origen y justificación en la observación de la Naturaleza. Las observaciones de ésta desde el punto de vista de la TD son muy generales, de ahí su elegancia, economía de conceptos y simplicidad matemática.

En primer lugar, observamos que existen estados de equilibrio. El equilibrio se predica de un sujeto, y en TD a este sujeto se le llama «sistema termodinámico», tal y como fue definido arriba. Damos por bien sentada la existencia de estados de equilibrio y rechazamos las interminables discusiones que en torno a ella podrían darse. Parece que el origen de estas discusiones está en las distintas escalas de tiempo respecto de las cuales pueda hablarse de equilibrio, y siendo el tiempo un continuo siempre será enojoso, cuando no imposible, fijar estas escalas de forma completamente satisfactoria. Apelamos por tanto al sentido común y a la experiencia cotidiana para afirmar que, en efecto, existen estados de equilibrio.

No obstante, el equilibrio termodinámico tiene una naturaleza distinta al equilibrio mecánico; éste se refiere a variables dinámicas como posición, velocidad o momento mientras que aquél se refiere a la constancia de variables termodinámicas, que son aquellas que usamos para describir macroscópicamente al sistema, como volumen, densidad, momento dipolar eléctrico y otras similares. Las llamaremos «variables de configuración».

La segunda observación relevante es que cuando dos sistemas se ponen en contacto térmico, es decir, se permite el intercambio de calor entre ellos, puede suceder que ninguna de las variables macroscópicas que describen al sistema cambien de valor. Cuando esto sucede, se dice que los sistemas se encuentran en equilibrio mutuo.

La tercera observación es que la relación de equilibrio térmico es transitiva. Si un sistema $\mathcal{A}$ se encuentra en equilibrio con un sistema $\mathcal{B}$ y a su vez $\mathcal{B}$ se encuentra en equilibro con $\mathcal{C}$, entonces $\mathcal{A}$ y $\mathcal{C}$ están en equilibrio mutuo. Otra forma de decir lo mismo es que si $\mathcal{A}$ está en equilibrio tanto con $\mathcal{B}$ como con $\mathcal{C}$, entonces $\mathcal{B}$ y $\mathcal{C}$ están en equilibrio entre sí.

Se deduce de ahí la existencia de una función universal de las variables de configuración que toma el mismo valor para todos los sistemas que se encuentran en equilibrio mutuo. En efecto, sean $(x_1, \ldots, x_n)$ las variables de

configuración para $\mathcal{A}$, $(y_1, \ldots, y_n)$ las variables de configuración para $\mathcal{B}$ y $(z_1, \ldots, z_n)$ las variables de configuración para $\mathcal{C}$. Del equilibrio $\mathcal{A} \Leftrightarrow \mathcal{B}$ se deduce la existencia de una ecuación

$$f_1(x_1, \ldots, x_n, y_1, \ldots, y_n) = 0 \tag{1.1}$$

En efecto, si el equilibrio mutuo implica que el contacto no varía los valores de las variables de configuración, se sigue que ha de existir una relación fija entre ellas. Si al poner dos sistemas en contacto térmico y alcanzar estos el equilibrio una variable cualquiera pudiese adoptar más de un valor, significaría que este equilibrio es indiferente respecto a la variable en cuestión y por tanto que dicha variable no es relevante en la descripción termodinámica, lo cual es contradicción. De igual manera, del equilibrio $\mathcal{A} \Leftrightarrow \mathcal{C}$ se sigue

$$f_2(x_1, \ldots, x_n, z_1, \ldots, z_n) = 0 \tag{1.2}$$

De (1.1) y de (1.2)

$$x_1 = g_1(x_2, \ldots, x_n, y_1, \ldots, y_n) \tag{1.3}$$

y

$$x_1 = g_2(x_2, \ldots, x_n, z_1, \ldots, z_n) \tag{1.4}$$

De la igualdad entre (1.3) y (1.4) se sigue la relación

$$y_1 = g_3(x_2, \ldots, x_n, y_2, \ldots, y_n, z_1, \ldots, z_n) \tag{1.5}$$

Ahora, del equilibrio $\mathcal{B} \Leftrightarrow \mathcal{C}$ se sigue la ecuación

$$f_3(y_1, \ldots, y_n, z_1, \ldots, z_n) = 0 \tag{1.6}$$

de donde

$$y_1 = g_4(y_2, \ldots, y_n, z_1, \ldots, z_n) \tag{1.7}$$

y así (1.5) y (1.7) sólo son compatibles si desaparece de la primera la dependencia en las x_i. Pero esta dependencia proviene de la igualdad entre (1.3) y (1.4), que ahora habremos de escribir como

$$g_1(y_1, \ldots, y_n) = g_2(z_1, \ldots, z_n) \tag{1.8}$$

Como es irrelevante a qué sistema llamemos de qué forma, se sigue que en general

$$g_1(y_1, \ldots, y_n) = g_2(z_1, \ldots, z_n) = \Theta(u_1, \ldots, u_n) \tag{1.9}$$

donde Θ es una función universal de las variables de configuración u_i de un sistema cualquiera en equilibrio con $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ o $\mathcal{C}$. A la relación anterior se le llama *ecuación térmica de estado*. En definitiva, a todos los sistemas en equilibrio mutuo se les puede asignar un mismo número, que es una función universal de sus variables de configuración. A esta función Θ se le llama «temperatura termodinámica». El estado termodinámico vendrá descrito entonces por las variables de configuración y aquellas como la temperatura empírica que dan idea de lo caliente o frío del sistema, definición intencionalmente vaga que se aclarará a lo largo de la discusión.

En el capítulo siguiente, cuando tratemos sobre el formalismo termodinámico, veremos que, dada una relación $f(x, y, z) = 0$, se cumple que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{1.10}$$

Esto implica que, para aquellos sistemas macroscópicamente determinados por dos variables (x_1, x_2), existe la relación

$$\Theta = g(x_1, x_2) \tag{1.11}$$

o lo que es igual $f(\Theta, x_1, x_2) = 0$. Por ejemplo [1], para una cuerda elástica, las variables de estado tensión Γ, temperatura Θ y longitud L están relacionadas por una ecuación térmica $f(\Gamma, \Theta, L) = 0$, habiéndose encontrado experimentalmente (aproximando las derivadas por el cociente de incrementos) que

[1] Véase *Temperatura y principio cero*, cap. 2; apuntes de Julio Güémez

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial L}\right)_T &\sim 50,1 \times 10^{-2}\ N \cdot cm^{-1} \\ \left(\frac{\partial L}{\partial \Theta}\right)_\Gamma &\sim -0{,}0023\ cm \cdot {}^\circ C^{-1} \\ \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \Gamma}\right)_L &\sim 7,65 \times 10^{2}\ {}^\circ C \cdot N^{-1} \end{aligned} \tag{1.12}$$

y resultando de aquí que

$$\left(\frac{\Delta \Gamma}{\Delta L}\right)_\Theta \left(\frac{\Delta L}{\Delta \Theta}\right)_\Gamma \left(\frac{\Delta \Theta}{\Delta \Gamma}\right)_L \sim -0{,}88 \pm 0{,}04 \tag{1.13}$$

en desacuerdo con (1.10). Esto a su vez implica que a ese cuerpo no se le puede asignar una ecuación térmica de estado, lo que a su vez significa que el cuerpo no alcanza estados de equilibrio. Por contra, (1.10) se cumple para el agua, cuya ecuación térmica es de la forma $f(P, \rho, \Theta) = 0$

1.3. Procesos

Dado que existen estados de equilibrio, la interacción de un ST con su entorno puede modificar sus propiedades macroscópicas, de forma que el sistema alcance un estado de equilibrio distinto (determinado por valores distintos de las variables macroscópicas con que estemos describiendo al sistema). El paso de un ST desde un estado de equilibrio a otro se llama *proceso*. Los procesos pueden ser *espontáneos* o *inducidos*. Por ejemplo, el intercambio de calor entre dos cuerpos a temperaturas distintas en contacto térmico es un proceso espontáneo. La elevación de la temperatura de un sistema aislado efectuando trabajo sobre él es un proceso inducido, ya que el sistema, por sí mismo, no puede incrementar su temperatura. El proceso se llama *infinitesimal* cuando es infinitesimal la diferencia en las propiedades macroscópicas entre los estados de equilibrio previo y posterior. Un proceso se llama *cuasiestático* cuando existen entre los estados de equilibrio extremos, una infinidad de otros estados de equilibrio. Se llama *reversible* si es posible conectar los estados extremos en ambos sentidos. Por ejemplo, es posible estirar cuasiestáticamente una banda elástica, y luego disminuir lentamente la tensión de

forma que la banda vuelva a su estado original. Sin embargo, el calentamiento cuasi-estático de un sistema aislado por paredes rígidas y adiabáticas no es reversible: no es posible después disminuir la temperatura del sistema.

1.4. El primer principio de la TD

Es un hecho experimental que puede realizarse trabajo sobre un sistema, y que puede hacerse de muchas formas distintas: por medios eléctricos, mecánicos, magnéticos, etc.

Es otro hecho experimental que los sistemas pueden aislarse térmicamente. La habilidad de los físicos experimentales consigue reducir a una cantidad despreciable el calor que un sistema intercambia con su entorno.

Si se realiza trabajo sobre un sistema, algunas de sus variables de estado cambian, de manera que si el sistema se encontraba en un estado A, después de realizar el trabajo sobre él alcanza un nuevo estado B.

De la combinación de los dos hechos experimentales enunciados se desprende la existencia de una nueva función de estado, que llamamos «energía interna» U. En efecto, si se efectúa trabajo sobre un sistema térmicamente aislado de forma que pase de un estado inicial A a un estado final B, se comprueba que la cantidad de trabajo necesario no depende de la forma en que sea suministrado. Ya sea por medios mecánicos o no, la cantidad de trabajo invertido en el sistema depende exclusivamente de los estado inicial y final.

Por tanto, se deduce la existencia de una función de estado U que llamamos «energía interna» y cuyo incremento, en un sistema térmicamente aislado, es igual al trabajo realizado sobre el sistema:

$$\Delta U = W \tag{1.14}$$

Ahora bien, es otro hecho experimental que a veces puede conseguirse el mismo cambio en el estado del sistema suministrando o retirando calor en lugar de efectuando trabajo. Por ejemplo, si se disipa calor mecánicamente en el interior del sistema, éste se calienta. Podríamos entonces eliminar el aislamiento térmico y poner al sistema en contacto con una fuente de calor, para conseguir el mismo efecto. O imaginemos que introducimos una resistencia eléctrica en un sistema térmicamente aislado y aplicamos a sus extremos

una diferencia de potencial V para hacer circular una corriente I. El trabajo eléctrico disipado por la resistencia en un diferencial de tiempo es $VIdt$ y como consecuencia el sistema se calienta. Pero también podríamos eliminar el aislamiento, disipar calor mediante la resistencia en el entorno del sistema y dejar que ese calor pasase por conducción al sistema. La idea es: una vez disipada energía en el sistema y habiendo experimentado éste un incremento en su energía interna es imposible saber si este incremento se produjo realizando trabajo o transfiriendo calor, puesto que ΔU depende exclusivamente de los estados inicial y final. Podemos escribir entonces que

$$\Delta U = W + Q \tag{1.15}$$

donde W es el trabajo realizado y Q el calor transferido. La ecuación (1.15) es la expresión del primer principio, pero se prefiere escribirlo en forma diferencial:

$$dU = \delta W + \delta Q \tag{1.16}$$

para indicar así dos cosas. Primero que U es una función de estado, y que por tanto dU es la diferencial exacta de U, y no una pequeña cantidad de U. Matemáticamente esto significa que

$$\int_A^B dU = U(B) - U(A) = \Delta U \tag{1.17}$$

Segundo, que δW y δQ no son funciones de estado, sino de proceso. De ahí el uso de 'δ' en lugar de 'd'. Que son funciones de proceso significa que W y Q en una evolución del sistema $A \to B$ dependen del camino seguido, no de los estados inicial y final. Esto es así porque puesto que W y Q son formas equivalentes de energía interna, como se expresa en (1.15), puede alcanzarse B desde A de infinitas formas distintas: suministrando un poco de calor y el resto en forma de trabajo, o a la inversa, o suministrando exclusivamente calor al principio y completando después con trabajo, o a la inversa y, en fín, de infinitas formas distintas. Por tanto, para saber en un ΔU qué cantidad atribuir a transferencia de calor y qué cantidad atribuir a trabajo realizado sobre el sistema es preciso conocer la trayectoria seguida por el sistema en $A \to B$, es decir, la totalidad de los estados intermedios.

1.5. El segundo principio de la TD

El segundo principio de la TD establece la existencia y propiedades de una nueva función de estado, llamada «entropía», S. Su importancia es capital, pero su fundamentación ha resultado muy dificultosa, hasta el punto de existir más de media docena de formulaciones distintas. En un extremo están los enunciados clásicos de Kelvin y Clausius relativos a la operación de máquinas térmicas. Razonando sobre los procesos que pueden llevarse a cabo con estas máquinas y siguiendo un camino cuando menos artificioso se llega a demostrar la existencia de esta nueva función de estado. En el otro extremo se encuentra la formulación de Caratheodory [2] , rigurosa pero muy abstracta, hasta el punto de que ha sido sistemáticamente rechazada durante el último siglo en la inmensa mayoría de los tratados.

Entre estos dos extremos se encuentran un cierto número de formulaciones que pretenden conseguir un equilibrio entre la fundamentación experimental de los enunciados clásicos y el rigor matemático de la formulación de Caratheodory.

Aquí seguiremos una de esas vías intermedias, exponiendo la argumentación de Buchdahl [3] tal y como es recogida en Adkins [4]

Comencemos reflexionando sobre los procesos que pueden suceder en sistemas térmicamente aislados. Sobre estos sistemas puede efectuarse trabajo, pero no transferirse o extraerse calor. Llamaremos a estos procesos *adiabáticos.* A su vez, el trabajo puede efectuarse de dos formas distintas: reversible o irreversiblemente.

El trabajo irreversible no puede recuperarse, y tampoco puede devolverse al sistema a su estado inicial mediante más trabajo. Por ejemplo, mediante una manivela movemos un eje que se introduce en un recipiente rígido, térmicamente aislado que contiene un líquido. En el extremo del eje hay una hélice que remueve el líquido. La fricción de la hélice con el líquido disipa energía mecánica y como consecuencia el líquido se calienta. Después, no podremos

[2] Esta formulación no ha estado exenta de crítica. Algunos puntos débiles han sido señalados y corregidos por Boyling y otros, aumentando aún más el grado de abstracción de la demostración

[3] H.A. Buchdahl, Z. Phys. 152, 425, 1958; también *The concepts of classical thermodynamics*, Cambridge University Press, 1966

[4] *Termodinámica del equilibrio*; C.J. Adkins, editorial Reverté, 1977. Traducción de *Equilibrium thermodynamics*, McGraw-Hill

enfriarlo haciendo girar la hélice en sentido contrario y tampoco va a suceder que espontáneamente el líquido se enfríe y parte de su energía interna se invierta en hacer girar la hélice. No hay marcha atrás. Si se hace trabajo de forma irreversible sobre un sistema térmicamente aislado, estados anteriores del sistema quedan inaccesibles.

Consideremos ahora el trabajo que se realiza de forma reversible sobre un sistema. En realidad la reversibilidad es una idealización a la que podemos acercarnos más o menos de nuevo gracias a la habilidad de los físicos experimentales, pero a efectos de esta discusión podemos admitir la existencia de procesos reversibles, de la misma forma que estamos admitiendo aislamientos térmicos perfectos. Si el sistema viene descrito por un conjunto de variables de estado $(x_1, \ldots, x_n)$ y efectuamos trabajo sobre el sistema, éste se moverá desde un estado A a un estado B siguiendo una trayectoria en el espacio de estados. Esta trayectoria es reversible y por tanto el sistema puede devolver el trabajo a su entorno describiendo la misma trayectoria, pero ahora en sentido $B \to A$. Un ejemplo evidente son los sistemas elásticos, que pueden deformarse y después recuperar su estado inicial efectuando trabajo sobre su entorno.

La observación pertinente aquí es que las trayectorias reversibles en el espacio de configuración del sistema son eso, trayectorias, y por tanto existe una infinidad de puntos tan próximos a la trayectoria como se quiera que no son accesibles para el sistema.

En cualquier caso, desde un estado inicial existen estados que no pueden alcanzarse. En una situación ideal, desde un estado inicial puede alcanzarse un estado final y luego puede volverse al estado inicial. En una situación menos que ideal después de un proceso $A \to B$, $B \to A$ ya no es posible.

¿Y qué ocurre si el sistema no está térmicamente aislado? En ese caso podemos revertir al sistema a su estado original. Así, el líquido del ejemplo anterior que se calentaba por fricción puede enfriarse extrayendo cierta cantidad de calor hacia el medio. Pero en ese caso es el medio el que sufre una variación irreversible, de forma que el sistema total formado por el sistema original más su entorno no puede devolverse a su estado original.

Toda esta discusión sugiere que podríamos enumerar todos los estados posibles que pueden alcanzarse adiabáticamente desde un estado inicial y asignarles números crecientes. A los estados mutuamente accesibles mediante

procesos reversibles les asignamos el mismo número. Desde un estado pueden alcanzarse estados a los que se han asignado números iguales o mayores, pero no menores.

El argumento de Buchdahl parte del principio que hemos hecho creíble en los párrafos anteriores de que dado un estado cualquiera de un sistema, existen estados tan próximos a él como se quiera que no son accesibles por vía adiabática.

Demostraremos en primer lugar que dos estados cualesquiera son accesibles por vía adiabática en alguno de los dos sentidos. Hemos visto que existen estados inaccesibles desde uno dado. Lo que afirmamos ahora es que si el proceso $A \to B$ es imposible, entonces puede hacerse $B \to A$.

Para ello tomaremos como variables de configuración del sistema todas aquellas variables que pueden modificarse efectuando trabajo sobre el sistema (longitud, superficie, volumen...) más la energía interna. Así, si actuamos sobre una banda elástica estirándola una cantidad dl mediante una fuerza F el trabajo realizado es Fdl. 'l' es una variable de configuración del sistema. A este tipo de variables las denominamos «extensivas». Pero la banda puede, para la misma longitud, tener distintas temperaturas, y por tanto distintos valores de energía interna [5] , luego ésta es una variable de estado adicional que hay que tener en cuenta.

Supongamos que partimos de un estado A y queremos conducir al sistema a un estado B. Modificamos las variables extensivas reversiblemente hasta que sus valores sean los mismos que los del estado B. Una vez hecho esto, la energía interna del sistema es U'. Si $U' = U_B$, hemos realizado reversiblemente $A \to B$ y por tanto puede hacerse también $B \to A$. Si $U' = U_P > U_B$ no podemos adiabáticamente disminuir U_P, luego es imposible $A \to B$. Ahora bien, partiendo de B podemos incrementar su energía interna hasta U_P y luego hacer $P \to A$, ya que $A \to P$ se hizo reversiblemente. Entonces, si $A \to B$ no es posible sí lo es $B \to A$ vía P. Finalmente, si $U' = U_Q < U_B$ podemos aumentar la energía interna de Q disipando trabajo hasta alcanzar

[5] Temperatura y energía interna no son la misma cosa. Aquí estamos apelando a la idea de que el incremento de energía interna viene acompañado de un incremento de temperatura, para lo cual sirve la ilustración del líquido que se calienta por fricción. Más adelante, durante el estudio de la estabilidad, veremos que al menos para los sistemas simples esto es así.

U_B, y de esta forma conseguimos $A \to B$ vía Q. Por tanto, o bien $A \to B$, o bien $B \to A$ o bien $A \leftrightarrow B$.

Asignemos a los estado A y B números σ_A y σ_B tales que: $\sigma_B < \sigma_A$ si $B \to A$; $\sigma_A = \sigma_B$ si $A \leftrightarrow B$; $\sigma_A < \sigma_B$ si $A \to B$.

Demostraremos ahora que dados A y B y sus valores σ_A y σ_B, a cualquier otro estado C es posible asignarle de forma consistente un valor σ_C. ¿Qué significa «consistente»? Que si $A \to B \to C$ entonces $\sigma_A < \sigma_B < \sigma_C$; si $A \to C \to B$ entonces $\sigma_A < \sigma_C < \sigma_B$ y si $C \to A \to B$ entonces $\sigma_C < \sigma_A < \sigma_B$. Este paso adicional es necesario para asegurarnos de que si $A \to B$ no es posible y $B \to C$ tampoco, entonces no es posible $A \to C$. En otras palabras: de la transitividad de la accesibilidad no se sigue la transitividad de la inaccesibilidad. Eso es algo que hay que demostrar, y lo haremos por reducción al absurdo.

Si $\sigma_A > \sigma_B > \sigma_C$ no es posible $A \to B$ ni $B \to C$ y de ahí tampoco es posible $A \to C$. Porque si lo fuese, podríamos entonces hacer $C \to B$ (ya que $B \to C$ no es posible) y por tanto podríamos hacer $A \to C \to B$ y sería $\sigma_B > \sigma_A$, en contradicción con $\sigma_B < \sigma_A$. Por tanto, no es posible $A \to C$.

Si $\sigma_A > \sigma_C > \sigma_B$ no es posible $A \to C$ ni $C \to B$ y por tanto tampoco $A \to B$. Si fuese posible $A \to B$, podríamos hacer $B \to C$ (ya que $C \to B$ es imposible) y por tanto $A \to C$, lo que implicaría $\sigma_A < \sigma_C$, en contradicción con $\sigma_A > \sigma_C$.

Finalmente, si $\sigma_C > \sigma_A > \sigma_B$ no es posible $C \to A$ ni $A \to B$ y por tanto tampoco $C \to B$. Si fuese posible $C \to B$, podríamos hacer $B \to A$ (ya que $A \to B$ es imposible) y por tanto $C \to A$, lo que implicaría $\sigma_A > \sigma_C$, en contradicción con $\sigma_A < \sigma_C$.

En conclusión: la accesibilidad es transitiva y la inaccesibilidad también. El ordenamiento de los estados es estricto. Si un sistema se encuentra en un estado A con valor σ_A sólo puede pasar adiabáticamente a estados T con valores $\sigma_T >= \sigma_A$. Llamamos a σ «entropía empírica», ya que identifica a todos los estados mutuamente accesibles por vía adiabática, al igual que la «temperatura empírica» identifica a todos los estados que se encuentran en equilibrio térmico.

Una vez demostrado que puede establecerse una escala numérica que ordene los estados veamos cómo puede asignarse un valor a cada estado. Puesto que este valor es función de estado, y puesto que ya disponemos de una función de estado, la energía interna, podemos tomar un estado de referencia al que asignamos valores σ_0, U_0 y hacer

$$\sigma = \sigma_0 + (U' - U_0) \tag{1.18}$$

De esta forma, dado un estado J, modificamos sus variables de configuración hasta que se alcancen los valores del sistema de referencia. Si entonces la energía interna es $U' = U_0$, será $\sigma = \sigma_0$. Si por el contrario $U' < U_0$ será $\sigma < \sigma_0$ y es posible $J \rightarrow A$. Por el contrario, si es $U' > U_0$ será $\sigma > \sigma_0$ y es posible entonces $A \rightarrow J$.

Queda un pequeño resquicio que cerrar. Aún no hemos demostrado que la energía U' sea independiente del camino seguido para deformar las variables de configuración desde el estado J hasta que adopten los valores del estado de referencia. Porque podría suceder que en función del camino seguido desde J hasta el estado de referencia pudiese alcanzarse más de una energía. En efecto, antes hemos introducido la energía interna a partir de la observación de que el suministro de una cierta cantidad de energía fija, por cualquier medio y de cualquier forma, lleva al sistema siempre al mismo estado. Ahora lo que queremos comprobar es si modificando las variables de configuración del sistema de formas diversas desde un estado inicial a un estado final fijo, ese estado final fijo se caracteriza por una energía interna que es siempre la misma. Supongamos que pueden alcanzarse dos valores para la energía interna, U' y U''. Sin pérdida de generalidad sea $U'' > U'$. Si esto fuese así, violaríamos el segundo principio, puesto que sería posible alcanzar desde (x_i, U'') *cualquier* estado cercano. ¿Cómo? Retrocediendo desde (x_i, U'') reversiblemente hasta J, moviéndonos desde J hasta (x_i, U') e incrementando irreversiblemente U' hasta $U''' < U''$. Así, habríamos pasado adiabáticamente desde un estado a otro con menos energía, lo cual sabemos que es imposible. Por tanto, U' es único y la escala que acabamos de definir es verdaderamente univaluada, independientemente del camino que recorra el sistema entre un estado y otro.

Como última observación, a partir de σ pueden definirse infinitas escalas a partir de funciones monótonas crecientes $f(\sigma)$. La monotonía garantiza la preservación del orden, y por tanto las relaciones de accesibilidad.

1.6. Forma entrópica del primer principio

La configuración del sistema viene dada por aquellas variables extensivas cuya variación implica la realización de trabajo, por o sobre el sistema. Por ejemplo, una longitud que puede alterarse por tracción invirtiendo un trabajo Fdl o un volumen, que puede cambiarse sometiendo al sistema a un incremento de presión. A estas variables de configuración se añade una función de estado, como puede ser la energía interna o la temperatura empírica. Tomemos la entropía empírica como función de estado $\sigma(x_i, \Theta)$. Es claro que

$$d\sigma = \sum \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} d\Theta \tag{1.19}$$

En el caso de una transformación reversible infinitesimal, tenemos

$$\delta Q_{rev} = dU - \sum X_i dx_i \tag{1.20}$$

Pero U es una función de estado y

$$dU = \sum \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial U}{\partial \Theta} d\Theta \tag{1.21}$$

Combinando estas dos últimas

$$\delta Q_{rev} = \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - X_i \right) dx_i + \frac{\partial U}{\partial \Theta} d\Theta \tag{1.22}$$

Cuando la transformación es adiabática reversible $\delta Q_{rev} = 0$ y $d\sigma = 0$, y como las variables de estado son por definición independientes ha de satisfacerse la relación funcional

$$\delta Q_{rev} = \lambda(x_i, \Theta, \sigma) d\sigma \tag{1.23}$$

donde la dependencia en σ indica validez local para la relación y donde λ es de momento una función arbitraria. Consideremos ahora un sistema con n variables de configuración y tomemos como variables de estado $n-2$ de las variables de configuración, la temperatura empírica y la entropía empírica. Dividimos mentalmente al sistema original en dos subsistemas (x'_i, Θ, σ') y $(x''_i, \Theta, \sigma'')$ que están en equilibrio térmico y por tanto tienen la misma temperatura empírica. Entonces, si añadimos reversiblemente calor al sistema compuesto es claro que

$$\delta Q_{rev} = \delta Q'_{rev} + \delta Q''_{rev} \tag{1.24}$$

de donde

$$\lambda d\sigma = \lambda' d\sigma' + \lambda'' d\sigma'' \tag{1.25}$$

o

$$d\sigma = \frac{\lambda'}{\lambda} d\sigma' + \frac{\lambda''}{\lambda} d\sigma'' \tag{1.26}$$

Esto implica que σ es función sólo de σ' y σ'' y por tanto λ'/λ y λ''/λ son igualmente funciones de σ' y σ''. Pero *a priori* será $\lambda(x'_i, x''_i, \Theta, \sigma', \sigma'')$, $\lambda'(x'_i, \Theta, \sigma')$ y $\lambda''(x''_i, \Theta, \sigma'')$. En el primer cociente

$$\frac{\lambda'(x'_i, \Theta, \sigma')}{\lambda(x'_i, x''_i, \Theta, \sigma', \sigma'')} \tag{1.27}$$

Sólo hay una forma de que no aparezca x''_i y es que λ no sea funció de x''_i. En el segundo cociente

$$\frac{\lambda''(x''_i, \Theta, \sigma')}{\lambda(x'_i, x''_i, \Theta, \sigma', \sigma'')} \tag{1.28}$$

sólo hay una forma de que no aparezcan las x'_i, y es que λ no sea función de ellas. Por tanto será $\lambda(\Theta, \sigma', \sigma'')$. Obsérvese que en λ'/λ todavía las x'_i se podrían cancelar entre numerador y denominador pero puesto que λ no depende ni de x'_i ni de x''_i la única posibilidad es que x'_i no aparezca en λ'. Por la misma razón, x''_i no aparecerá en λ''. En definitiva, tenemos $\lambda'(\sigma', \Theta)$ y $\lambda''(\sigma'', \Theta)$. Pero hemos dicho que λ'/λ y λ''/λ son funciones sólo de σ' y σ'' y para eso ha de desaparecer en el cociente la dependencia en Θ. Esto será posible si puede hacerse la factorización

$$\lambda(\sigma, \Theta) = T(\Theta) f(\sigma) \tag{1.29}$$

donde $T(\Theta)$ es una función universal arbitraria de la temperatura empírica. Por tanto

$$\delta Q_{rev} = \lambda d\sigma = T(\Theta) f(\sigma) d\sigma = T dS \tag{1.30}$$

siendo dS la diferencial exacta de una función de estado que llamamos simplemente «entropía». Por consiguiente, en aquellas transformaciones reversibles podemos hacer

$$dU = TdS - \sum X_i dx_i \tag{1.31}$$

que es la forma entrópica del primer principio

1.7. Máquinas térmicas

Una máquina térmica es un sistema que toma calor de un foco caliente, produce una cierta cantidad de trabajo y entrega otra cierta cantidad de calor a un foco frío. Una máquina sólo es útil si puede realizar este proceso de forma contínua, y para eso ha de funcionar por ciclos. Es decir, cuando se completa un ciclo la máquina queda en su estado original. Aplicando el primer principio a la máquina:

$$0 = \Delta U = \Delta Q^c - \Delta Q^f - \Delta W \tag{1.32}$$

Notemos que la primera igualdad es debida al hecho de que la máquina funciona de forma cíclica, y no a que realize su función de forma reversible o irreversible. Se define el rendimiento de la máquina como el cociente entre lo que la máquina produce y lo que necesita para funcionar:

$$\eta_M = \frac{\Delta W}{\Delta Q^c} = 1 - \frac{\Delta Q^f}{\Delta Q^c} \tag{1.33}$$

Por la misma razón que es $\Delta U = 0$ será también $\Delta S = 0$. Distinguimos aquí el incremento de entropía que se produce cuando la máquina absorbe calor del foco caliente, $\Delta S'$ y el incremento que se produce cuando cede calor al foco frío, $\Delta S''$, de manera que

$$0 = \Delta S = \Delta S' + \Delta S'' \tag{1.34}$$

Ahora bien, cuando estas transferencias de calor se producen de forma reversible podemos escribir

$$\Delta S' = \oint \frac{\delta Q'}{T'} \tag{1.35}$$

$$\Delta S'' = \oint \frac{\delta Q''}{T''} \tag{1.36}$$

siendo T' y T'' las temperaturas a las que la máquina recibe y cede el calor. Estas temperaturas son función del estado de la máquina en cada punto del ciclo. Si por otra parte son T^f y T^c las temperaturas de los focos frío y caliente, es claro que ha de ser $T' < T^c$ y $T'' > T^f$ en cualquier punto del ciclo, de donde se sigue que

$$0 = \Delta S = \Delta S' + \Delta S'' = \oint \frac{\delta Q'}{T'} - \oint \frac{\delta Q''}{T''} > \frac{\Delta Q^c}{T^c} - \frac{\Delta Q^f}{T^f} \tag{1.37}$$

y de

$$\frac{\Delta Q^c}{T^c} - \frac{\Delta Q^f}{T^f} < 0 \tag{1.38}$$

se sigue que

$$\frac{\Delta Q^f}{\Delta Q^c} > \frac{T^f}{T^c} \tag{1.39}$$

de donde finalmente

$$\eta_M = 1 - \frac{\Delta Q^f}{\Delta Q^c} < 1 - \frac{T^f}{T^c} \tag{1.40}$$

Sólo en el caso límite en que las máquina se encuentre alternativamente en equilibrio térmico con cada uno de los focos se dará la igualdad en la ecuación anterior. Hay otras formas de hacer funcionar una máquina térmica. En un refrigerador se suministra trabajo a la máquina para que ésta extraiga una cierta cantidad de calor del foco frío y entregue otra cierta cantidad al foco caliente. Del primer principio:

$$0 = \Delta U = \Delta Q^f - \Delta Q^c + \Delta W \tag{1.41}$$

y definiendo el rendimiento como la relación entre el calor extraido del foco frío y el trabajo que es preciso absorber para conseguirlo:

$$\eta_R = \frac{\Delta Q^f}{\Delta W} = \frac{\Delta Q^f}{\Delta Q^c - \Delta Q^f} > \frac{T^f}{T^c - T^f} > 0 \tag{1.42}$$

Finalmente, podemos usar la máquina térmica como bomba de calor. Una bomba de calor funciona como un refrigerador, sólo que estamos interesados en el calor cedido al foco caliente:

$$\eta_B = \frac{\Delta Q^c}{\Delta W} = \frac{\Delta Q^c}{\Delta Q^c - \Delta Q^f} > \frac{T^c}{T^c - T^f} > 1 \tag{1.43}$$

En física, hay idealizaciones que se aceptan fácilmente, e idealizaciones que se aceptan con dificultad. Por ejemplo, admitimos sin reservas la noción de «punto material». Las máquinas térmica ideales se aceptan con dificultad. Por un lado, el sistema ha de evolucionar a lo largo de un ciclo, pero al mismo tiempo ha de permanecer estático, puesto que el primer principio se refiere a estados de equilibrio. Por otro lado, la máquina ha de estar en equilibrio tanto con el foco frío como con el foco caliente. Obviamente, no puede estar en contacto térmico y en equilibrio simultáneamente con ambos focos, por lo que pasará alternativamente de uno a otro contacto. Los físicos e ingenieros han ideado a lo largo del tiempo un buen número de ciclos y han estudiado su rendimiento. Fueron los razonamientos sobre máquinas térmicas que funcionan cíclicamente los que condujeron al descubrimiento de la existencia y propiedades de la función entropía, y ahora podemos comprender porqué estos razonamientos se consideraron tan insatisfactorios: por fundamentarse en una idealización difícilmente admisible. Sin embargo, los resultados de esta sección sobre los rendimientos de distintas máquinas térmicas establecen éstos como cotas superiores que no podrán ser alcanzados por máquinas reales, y ese es su principal interés. Conviene no obstante puntualizar que desde el punto de vista de la ingeniería el estudio de los distintos ciclos y máquinas térmicas tiene una importancia fundamental.

1.8. El principio de máxima entropía

Hemos visto como en las transformaciones adiabáticas reversibles ocurre que $\Delta S = 0$, mientras que en las irreversibles $\Delta S > 0$. Si en un sistema en equilibrio se suprime una ligadura, se produce espontáneamente un proceso irreversible con aumento de entropía. El principio de máxima entropía afirma que el nuevo valor para la entropía es el máximo compatible con las ligaduras del sistema. Este principio está bien fundado en la experiencia. Se observa en efecto que al suprimir un ligadura el sistema incrementa su entropía. Si este incremento se produjese hasta un valor intermedio entre el valor original y el máximo que puede darse una vez suprimida la ligadura, querría decir que aún podría producirse una transformación espontánea que sin embargo

no se produce. No se observa nada parecido. Si por ejemplo dos cuerpos a distinta temperatura y aislados térmicamente el uno del otro se ponen en contacto, una transformación irreversible espontánea consiste en que uno de los dos cuerpos se enfría y el otro se calienta. No se observa que esta modificación de la temperatura sea parcial, sino que el proceso continúa hasta que las temperaturas de los dos cuerpos se igualan. De la misma forma, si un gas confinado en una fracción de un cierto volumen es liberado, se expande irreversiblemente hasta ocupar no una fracción mayor de dicho volumen, sino el volumen entero. Otros muchos experimentos confirman la validez de este principio. Los procesos irreversibles que ocurren espontáneamente al suprimir alguna ligadura se efectúan *hasta el final* y por tanto hasta alcanzar la entropía máxima compatible con las ligaduras.

Una consecuencia de este principio es el principio de mínima energía: si se suprime una ligadura en un sistema en equilibrio, éste evoluciona hasta alcanzar la energía interna mínima compatible con las ligaduras. Para demostrar la equivalencia de los dos principios, basta considerar que si la energía interna alcanzada no fuese mínima, podría extraerse del sistema una cierta cantidad de trabajo, y devolverla en forma de calor, aumentando así la entropía, lo que implica que el estado de equilibrio al que se llegó suprimiendo la ligadura no era un estado de entropía máxima.

1.9. Trabajo máximo

Vamos a efectuar una «contabilidad» que en muchas exposiciones aparece confusa. Supongamos un sistema que sufre una transformación $A \to B$, de manera que su energía interna disminuye en $U_B - U_A$. Esa energía se transfiere a una fuente de calor y a una fuente de trabajo. El superíndice $.^f$ indica las fuentes. Llamaremos «sistema total» al formado por las fuentes más el sistema en contacto con ellas. La energía del sistema total se conserva. Entonces

$$U_B - U_A + Q^f + W^f = 0 \qquad (1.44)$$

de donde

$$-(U_B - U_A) = Q^f + W^f = -Q_{A\to B} - W_{A\to B} \qquad (1.45)$$

siendo $Q_{A\to B}$ el calor y $W_{A\to B}$ el trabajo extraídos del sistema.

Según el proceso sea reversible o irreversible:

Parte de interés	**Entropía**	**Energía**
Sistema total	$\Delta S = 0$	$\Delta U = 0$
Sistema	$S_B - S_A$	$U_B - U_A$
Fuente de calor	$-(S_B - S_A)$	$Q_r^f = \int_{S_0}^{S_0-(S_B-S_A)} T^f dS^f$
Fuente de trabajo	0	$W_r^f = -(U_B - U_A) - Q_r^f$

Tabla 3.1 Procesos reversibles

Parte de interés	**Entropía**	**Energía**
Sistema total	$\Delta S > 0$	$\Delta U = 0$
Sistema	$S_B - S_A$	$U_B - U_A$
Fuente de calor	$\Delta S - (S_B - S_A)$	$Q_i^f = \int_{S_0}^{S_0-(S_B-S_A)+\Delta S} T^f dS^f$
Fuente de trabajo	0	$W_i^f = -(U_B - U_A) - Q_i^f$

Tabla 3.2 Procesos irreversibles

Comparando ambas tablas se sigue que

$$Q_i^f > Q_r^f \Leftrightarrow Q_{A\to B}^i < Q_{A\to B}^r \tag{1.46}$$

y que

$$W_i^f < W_r^f \Leftrightarrow W_{A\to B}^i > W_{A\to B}^r \tag{1.47}$$

Enunciado verbalmente: *el trabajo que es preciso hacer para trasladar al sistema desde el estado A al estado B es mayor si se realiza de forma irreversible; o bien, el trabajo que puede extraerse de un sistema es mayor si se extrae de forma reversible.*

Capítulo 2

Formalismo

Desarrollaremos en este capítulo parte del formalismo de la TD. En efecto, una vez sentados los principios de esta ciencia, su aplicación requiere de algunas herramientas matemáticas con cuya ayuda de los principios citados se extraen las consecuencias de interés.

2.1. Conmutabilidad de las derivadas parciales

Considérese una función $z(x, y)$. Sean en el plano (x, y) los puntos A y B, próximos entre sí. Desde A puede llegarse a B por muchos caminos distintos. Consideremos dos de ellos: a) incrementando la coordenada y hasta alcanzar el punto C y a partir de C incrementar la coordenada x hasta alcanzar B; b) incrementando la coordenada x hasta alcanzar un punto D y a partir de D incrementar la coordenada y hasta alcanzar B.

Hasta primer orden tenemos entonces que

$$z(C) = z(A) + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_A dy + \cdots \tag{2.1}$$

$$z(B) = z(C) + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_C dx + \cdots \tag{2.2}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_C = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_A + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)_A dy + \cdots \tag{2.3}$$

de donde se sigue que

$$z(B) = z(A) + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_A dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_A dx + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)_A dxdy + \cdots \tag{2.4}$$

De la misma forma

$$z(D) = z(A) + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_A dx + \cdots \tag{2.5}$$

$$z(B) = z(D) + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_C dy + \cdots \tag{2.6}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_D = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_A + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)_A dx + \cdots \tag{2.7}$$

de donde se sigue que

$$z(B) = z(A) + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_A dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_A dy + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)_A dxdy + \cdots \tag{2.8}$$

y de la igualdad entre (2.4) y (2.8) se sigue la igualdad entre las segundas derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right) \tag{2.9}$$

2.2. Algunas relaciones útiles

Considérese la relación $\varphi(x, y, z) = 0$, de donde puede obtenerse $z(x, y)$. Entonces

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{2.10}$$

De la misma forma, escribiendo $y(x, z)$ a partir de $\varphi(x, y, z) = 0$ tenemos

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \tag{2.11}$$

y sustituyendo ésta en la anterior

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\right] dz \tag{2.12}$$

y de aquí se sigue que

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1/\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tag{2.13}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tag{2.14}$$

Estos resultados pueden generalizarse para funciones de mayor número de variables. Por ejemplo, dada $\varphi(x, y, z, w) = 0$ podemos obtener $w(x, y, z)$, de donde

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{x,y} dz \tag{2.15}$$

De la misma forma hubiésemos podido obtener $x(y, z, w)$ y escribir

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,w} dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y,w} dz + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_{y,z} dw \tag{2.16}$$

y sustituyendo ésta en la anterior se llega enseguida a que

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} = 1/\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_{y,z} \tag{2.17}$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{x,y} = -\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y,w} \tag{2.18}$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{x,z} = -\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{w,z} \tag{2.19}$$

Deduciremos ahora una relación muy útil. Supongamos una función $x(y, z)$. Es claro que

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \tag{2.20}$$

Si además existe una relación $y(u,v)$ y $z(u,v)$, será en última instancia $x(u,v)$, luego, por otra parte:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u dv \tag{2.21}$$

Pero

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u dv \tag{2.22}$$

y análogamente

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_u dv \tag{2.23}$$

Sustituyendo estas dos últimas en $dx(y,z)$, agrupando términos en du y dv e igualando coeficientes en $dx(u,v)$ encontramos que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v \tag{2.24}$$

y

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_u \tag{2.25}$$

En particular, si $u = x$ tenemos la relación

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_v = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_v \tag{2.26}$$

2.3. Diferenciales exactas y factores integrantes

Considérese una ecuación $u(x,y) = c$. Su diferencial es

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy = N(x,y)dx + M(x,y)dy = 0 \tag{2.27}$$

La ecuación

$$N(x,y)dx + M(x,y)dy = 0 \tag{2.28}$$

admite la solución $u(x,y) = c$ en tanto en cuanto $N(x,y)$ y $M(x,y)$ sean las derivadas parciales de una cierta $u(x,y)$. ¿Cómo saberlo? Puede demostrarse que la condición necesaria y suficiente para que la ecuación (2.28) sea diferencial exacta de $u(x,y) = c$ es que sea

$$\frac{\partial N}{\partial y} = \frac{\partial M}{\partial x} \tag{2.29}$$

Si se cumple esta condición, de

$$\frac{\partial u}{\partial x} = N(x,y) \tag{2.30}$$

se sigue

$$u(x,y) = \int N(x,y)dx + \varphi(y) \tag{2.31}$$

donde φ es una función arbitraria. Ahora,

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\int N(x,y)dx + \varphi'(y) = M(x,y) \tag{2.32}$$

puede integrarse para obtener $\varphi(y)$, y encontrar finalmente $u(x,y)$. Entonces, $u(x,y) = c$ es solución de (2.28). Las condiciones iniciales determinan la constante.

Por otro lado, puede que no se cumpla la relación (2.29) pero que exista una función $\mu(x,y)$ tal que

$$\mu N(x,y)dx + \mu M(x,y)dy = 0 \tag{2.33}$$

sea exacta, es decir, que sea

$$\frac{\partial \mu N}{\partial y} = \frac{\partial \mu M}{\partial x} \tag{2.34}$$

Desarrollando esta ecuación se encuentra la ecuación diferencial que ha de satisfacer $\mu(x,y)$, ecuación que en general no será más fácil de resolver que la ecuación original. Pero a veces es posible poner restricciones a $\mu(x,y)$ de forma que se simplifique la solución. Por ejemplo, puede exigirse que sea $\mu(x)$. A esta función se le llama «factor integrante».

2.4. Teorema de Euler

Dada una función $f(x,y,z)$ se dice que es homogénea de grado n si ocurre que

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x,y,z) \tag{2.35}$$

El teorema de Euler sobre las funciones homogéneas afirma que

$$nf(x,y,z) = x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} \tag{2.36}$$

De hecho, el enunciado completo afirma también la implicación en sentido inverso, es decir, que (2.36) implica (2.35). Para demostrar la implicación en sentido (2.35)→(2.36) hagamos el cambio de variables $x' = \lambda x$, $y' = \lambda y$ y $z' = \lambda z$. Entonces, tomando $f(x',y',z')$

$$\frac{df}{d\lambda} = \frac{\partial f}{\partial x'}\frac{\partial x'}{\partial \lambda} + \frac{\partial f}{\partial y'}\frac{\partial y'}{\partial \lambda} + \frac{\partial f}{\partial z'}\frac{\partial z'}{\partial \lambda} \tag{2.37}$$

Pero por otra parte $f(x',y',z') = \lambda^n f(x,y,z)$, luego

$$\frac{df}{d\lambda} = n\lambda^{n-1} f(x,y,z) \tag{2.38}$$

Combinando estas dos ecuaciones cuando $\lambda = 1$ queda demostrado el teorema. La utilidad de este teorema, que puede obviamente generalizarse para cualquier número de variables, es que si $f(x,y,z)$ es una función homogénea, conocidas las derivadas es posible obtener la función sin la indeterminación de una constante.

Una situación particular se da cuando existe una ligadura sobre una de las variables, obligándola a permanecer constante. Supongamos la ligadura $z = z_0$. Entonces veamos que el conocimiento de la función en el subespacio

$z = z_0$ equivale al conocimiento de la función en todo el espacio, supuesto que conocemos también el grado de homogeneidad. En efecto:

$$f(xz_0/z, yz_0/z, zz_0/z) = \left(\frac{z_0}{z}\right)^n f(x,y,z) = g(xz_0/z, yz_0/z) \tag{2.39}$$

de donde

$$f(x,y,z) = \left(\frac{z}{z_0}\right)^n g(xz_0/z, yz_0/z) \tag{2.40}$$

Por ejemplo, si $f(x,y,z)$ es homogénea de grado 1 y si $f(x,y,3) = g(x,y) = 3\exp(xy/9)$, se vé que $f(x,y,z) = z\exp(xy/z^2)$.

Por otra parte, demostraremos que si $f(x,y)$ es función homogénea de grado n, cualquiera de sus derivadas parciales es homogénea de grado $n-1$. En efecto, derivando respecto a x el teorema de Euler y reordenando se obtiene inmediatamente que

$$(n-1)f_x = x\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial x} \tag{2.41}$$

donde hemos usado la conmutatividad de las segundas derivadas parciales. La implicación enunciada arriba (aunque no demostrada) nos dice entonces que f_x es función homogénea de grado $n-1$. Un razonamiento análogo es válido para f_y.

2.5. Transformada de Legendre

Considérese una curva $y(x)$. A cada punto (x,y) de la curva se le puede asignar unívocamente la pareja (p,φ), donde p es la pendiente de la recta tangente a $y(x)$ en el punto (x,y) y φ es la ordenada en el origen de esa recta tangente. Tenemos pues

$$p = \frac{dy}{dx} = f(x) \tag{2.42}$$

de donde podemos extraer $x(p)$. Por otro lado

$$p = \frac{y-\varphi}{x-0} \tag{2.43}$$

de donde

$$\varphi(p) = y(x(p)) - px(p) \tag{2.44}$$

y de esta forma hemos establecido la correspondencia $y(x) \to \varphi(p)$. A $\varphi(p)$ se le llama «transformada de Legendre» de $y(x)$, y es una función de p, no de x. La transformada de Legendre entonces es útil cuando se desee a partir de una función dada otra cuya variable independiente sea la derivada de la primera. A la inversa, dada $\varphi(p)$ y conocida $p(x)$ tenemos que

$$y(x) = \varphi(p(x)) + p(x)x \tag{2.45}$$

Las expresiones

$$\begin{aligned} \varphi &= y - px \\ y &= \varphi + px \end{aligned} \tag{2.46}$$

determinan entonces la transformación $(x, y) \leftrightarrow (p, \varphi)$.

Ahora bien, una vez aclarado el significado geométrico de la transformación, en algunos contextos se prefiere una ligera modificación algebraica. Tomando la función $\sigma = -\varphi$ la transformación, en un sentido y en el otro, tiene la forma

$$\begin{aligned} \sigma &= px - y \\ y &= px - \sigma \end{aligned} \tag{2.47}$$

que es una forma totalmente simétrica. En el caso en que y sea una función de n variables $(x_1, \cdots, x_n)$ es posible realizar la transformada sobre todas o sólo algunas de ellas. En concreto, si la hacemos sobre $s <= n$ variables, reordenándolas de forma que coincidan con las s primeras, tenemos

$$\sigma(p_1, \cdots, p_s, x_{s+1}, \cdots, x_n) = \sum_{i=1}^{s} p_i x_i - y(x_1, \cdots, x_n) \tag{2.48}$$

siendo

$$p_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \tag{2.49}$$

2.6. Sistemas simples

En este punto es preciso tomar una decisión de orden «pedagógico». En efecto, la teoría que nos proponemos presentar es general y parte del hecho de que existe una función de estado $S(U, x_i)$, donde las x_i son las variables de configuración del sistema. Ahora bien, podemos desarrollar la teoría y después particularizar para sistemas definidos por conjuntos $\{x_i\}$ determinados, o bien podemos exponer la teoría para un tipo de sistemas sencillo y luego proceder a generalizar los resultados. Ambos caminos tienen ventajas e inconvenientes y tomar cualquiera de los dos dejará un residuo de insatisfacción. Asumiendo este residuo, seguiremos el segundo camino y así nos ocuparemos de los que llamaremos «sistemas simples». Un sistema simple se caracteriza por las dos variables de configuración asociadas a su mera existencia. Un sistema, para existir, ha de tener masa y extensión. Así que escribiremos de nuevo, en este contexto, los principios básicos.

I) *Existen estados de equilibrio caracterizados macroscópicamente por la energía interna, el volumen y el número de moles N_i de sus componentes químicos*

II) *Existe una función $S(U, V, N_i)$ llamada entropía definida para los estados de equilibrio y con la propiedad de que su valor es el máximo compatible con las ligaduras impuestas al sistema*

III) *La entropía satisface algunas condiciones matemáticas: es continua y diferenciable, y es función homogénea de grado* 1

El resto de este capítulo estará dedicado a extraer las consecuencias de estos principios. En primer lugar, si llamamos

$$N = \sum_i N_i \tag{2.50}$$

tenemos

$$S(U/N, V/N, N_i/N) = (1/N)S(U, V, N_i) \tag{2.51}$$

Para un sistema de un sólo componente, $N_i/N = 1$ y tenemos que

$$S(U, V, N) = NS(U/N, V/N, 1) = Ns(u, v) \tag{2.52}$$

donde $s(u,v)$ es la «entropía molar». Por otra parte, hay algunas identificaciones obvias que se deducen del primer principio escrito en forma entrópica:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \tag{2.53}$$

y es claro que

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \tag{2.54}$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \tag{2.55}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \tag{2.56}$$

y pueden tomarse estas ecuaciones como definiciones para las magnitudes T, P y μ. Además, como consecuencia del teorema de Euler, estas son funciones homogéneas de grado cero. Por ejemplo

$$T(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = T(U, V, N) \tag{2.57}$$

2.7. Relaciones de Euler y Gibbs-Duhem

Hemos referido nuestros principios a la función entropía, pero también vimos cómo el principio de máxima entropía es equivalente al principio de mínima energía, de manera que podríamos razonar en torno a $U(S,V,N)$ como función fundamental. De hecho, de la forma entrópica del primer principio se sigue directamente que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{2.58}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \tag{2.59}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{2.60}$$

A las ecuaciones $T(S,V,N)$, $P(S,V,N)$ y $\mu(S,V,N)$ se les llama «ecuaciones de estado». Por aplicación directa del teorema de Euler a la función energía interna, que es homogénea de grado 1, se sigue la llamada «ecuación de Euler»:

$$U = TS - PV + \mu N \tag{2.61}$$

y está claro que, en el caso general

$$U = TS + \sum_i x_i \frac{\partial U}{\partial x_i} \tag{2.62}$$

Por otro lado, es claro que de las tres ecuaciones de estado S y V pueden escribirse en función de dos de ellas, luego la tercera puede escribirse como función de las otras dos. En otras palabras, las ecuaciones de estado no son independientes. A la relación entre ellas se la denomina «relación de Gibbs-Duhem». En principio, la relación de Gibbs-Duhem en forma cerrada sólo puede establecerse si son conocidas las formas funcionales para las ecuaciones de estado. Pero aún cuando no sean conocidas puede establecerse una relación diferencial entre ellas. En efecto, diferenciando la ecuación de Euler y restando al resultado la forma entrópica del primer principio se sigue que

$$d\mu = -sdT + vdP \tag{2.63}$$

Alternativamente, usando dS en lugar de dU en el primer principio y la expresión de S en lugar de la de U en la ecuación de Euler, tenemos otra forma de la relación de Gibbs-Duhem:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right) \tag{2.64}$$

Vemos por tanto cómo, si no se dispone de la función $U(S,V,N)$ el conocimiento de las ecuaciones de estado junto con la ecuación de Euler es equivalente. Si sólo son conocidas dos de las ecuaciones de estado, puede integrarse la ecuación de Gibbs-Duhem y obtener la tercera, salvo una constante.

Para sistemas generales, llamando

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right) \tag{2.65}$$

la relación de Euler es

$$U = TS + \sum_i P_i x_i \tag{2.66}$$

Diferenciando y combinando el resultado con el primer principio se obtiene

$$0 = SdT + \sum_i x_i dP_i \tag{2.67}$$

2.8. Más definiciones

Algunas derivadas son tan comunes que tienen nombres especiales. El coeficiente de dilatación se define como la variación relativa de volumen cuando cambia la temperatura:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{2.68}$$

La compresibilidad isotérmica se define como la variación relativa del volumen respecto de la presión:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \tag{2.69}$$

Finalmente, definiremos los calores específicos a presión y volumen constantes como

$$c_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{2.70}$$

$$c_V = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{2.71}$$

2.9. Potenciales y relaciones de Maxwell

Dada la función $U(S, V, N)$ es posible efectuar sobre ella seis transformaciones de Legendre distintas, afectando a una o a dos variables independientes para sustituirlas por las derivadas de U respecto a esas variables [1].

[1] Véase que la transformada de Legendre sobre las tres variables independientes es idénticamente nula, como se sigue de la ecuación de Euler.

En la **Tabla 2.1** se muestran las seis posibles transformaciones de Legendre sobre $U(S,V,N)$. A las nuevas funciones obtenidas a partir de la energía interna mediante transformaciones de Legendre se las llama «potenciales termodinámicos». A las funciones obtenidas de la misma forma pero a partir de la representación $S(U,V,N)$ se las llama «funciones de Massieu». De los seis, tres de ellos se usan de forma tan frecuente que reciben nombre propio. Son el potencial de Helmholtz F, la entalpía H y la función de Gibbs G.

Potencial	**Forma diferencial**
$F[T,V,N] = U - TS$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$
$H[S,P,N] = U + PV$	$dH = TdS - VdP + \mu dN$
$U[S,V,\mu] = U - \mu N$	$dU[S,V,\mu] = TdS - PdV - Nd\mu$
$G[T,P,N] = U - TS + PV$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$
$U[T,V,\mu] = U - TS - \mu N$	$dU[T,V,\mu] = -SdT - PdV - Nd\mu$
$U[S,P,\mu] = U + PV - \mu N$	$dU[S,P,\mu] = TdS + VdP - Nd\mu$

Tabla 2.1 Transformadas de Legendre sobre $U(S,V,N)$

Tanto la ecuación fundamental, en forma energética o entrópica, como los potenciales que se derivan de ellos por transformación, tienen formas diferenciales que son exactas, y por tanto se cumple la igualdad de las derivadas cruzadas. A la expresión de estas igualdades es a lo que se llama «relaciones de Maxwell». Para sistemas simples de un sólo componente tenemos tres variables independientes. Para cada relación diferencial en tres variables tenemos tres relaciones de Maxwell. Por ejemplo, de

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \tag{2.72}$$

se siguen las relaciones de Maxwell

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \end{aligned} \tag{2.73}$$

De la forma diferencial para el potencial de Helmholtz

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{2.74}$$

se siguen las relaciones

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \end{aligned} \tag{2.75}$$

y así sucesivamente. La utilidad de estas relaciones consiste en que con su ayuda y las relaciones entre derivadas parciales que se presentaron en la sección 2.2 es posible escribir unas derivadas en función de otras que tengan significado físico más claro o que representen coeficientes que puedan obtenerse experimentalmente, como son los coeficientes definidos anteriormente c_P, c_V, α y κ_T.

Existen en la bibliografía descritas diversas reglas mnemotécnicas para ayudar a recordar las relaciones de Maxwell, que para sistemas simples monocomponentes son 21. Estas reglas son en realidad innecesarias, ya que la variable respecto a la que se deriva y las otras dos que se mantienen constantes identifican el potencial del que son variables naturales. Basta escribir la forma diferencial para ese potencial y las tres relaciones de Maxwell saltan a la vista.

Tomemos por ejemplo la derivada:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} \tag{2.76}$$

(T, P, N) son las variables naturales del potencial de Gibbs, cuya forma diferencial es

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \tag{2.77}$$

de donde es inmediato que

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{2.78}$$

No todas las derivadas que pueden aparecer son independientes entre sí. En efecto, en la representación energética $U(S,V,N)$ las variables intensivas son función de las extensivas, y por tanto sus derivadas sucesivas también. Podríamos entonces tomar tres derivadas cualesquiera y poner en función de ellas las variables extensivas, de donde se sigue que cualquier otra derivada puede escribirse como función de tres de ellas, que usualmente se toman como c_P, α y κ_T. De esta forma, a partir de las relaciones de Maxwell, de las definiciones de estas tres derivadas y usando algunas reglas para manejar derivadas parciales es posible reescribir cualquier otra derivada. Por conveniencia, resumimos aquí las cuatro reglas básicas para manipular derivadas:

1. Inversión

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1/\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tag{2.79}$$

2. Expansión

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \tag{2.80}$$

3. Rotación

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{2.81}$$

4. Cambio de índice

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \tag{2.82}$$

2.10. Algunos procesos

La simple existencia de la relación fundamental $S(U,V,N)$, sin necesidad de recurrir al hecho de que alcance siempre el valor máximo compatible con las ligaduras, permite calcular el resultado de algunos procesos importantes.

Consideremos en primer lugar la compresión adiabática reversible $V_1 \rightarrow V_2$ de una cantidad fija de sustancia N que se realiza a partir de unos valores iniciales (T_1, P_1, V_1). Deseamos encontrar la temperatura y presión finales, supuesto conocido el volumen final V_2. Del primer principio, sabemos que el proceso se realiza a entropía constante, y a partir de la relación fundamental encontramos $T(U, V, N)$ y $P(U, V, N)$. A partir de cualquier de ellas, por ejemplo $T_1(U_1, V_1, N)$ es posible encontrar U_1 y por tanto P_1. De la constancia de la entropía, $S_2(U_2, V_2, N) = S_1(U_1, V_1, N)$ se encuentra U_2, y por tanto la presión y temperatura finales.

En segundo lugar, sea una compresión isotérmica. Conocidos los valores iniciales (T_1, P_1, V_1), por ejemplo de $T_1(U_1, V_1, N_1)$ encontramos U_1 y por tanto $S_1(U_1, V_1, N)$. De la constancia de la temperatura, $T_1(U_1, V_1, N) = T_2(U_2, V_2, N)$ hallamos U_2 y por tanto S_2 y P_2.

Como tercer ejemplo, consideremos la expansión libre adiabática de una cantidad fija de sustancia. Puesto que no hay transferencia de calor ni trabajo a o desde el sistema, el proceso ocurre a energía constante. De $T_1(U, V_1, N)$ encontramos U, y por derivación de la relación fundamental $S(U, V, N)$ tenemos la temperatura $T(U, V_2, N)$ y presión $P(U, V_2, N)$ finales, y por supuesto el incremento de entropía.

2.11. Conclusión

Los sistemas simples ilustran de forma sencilla los principios y relaciones fundamentales de los sistemas generales. Hemos visto cómo la mera existencia de la ecuación fundamental $S(U, V, N)$ permite investigar la compresión reversible adiabática, la expansión libre adiabática y la compresión isotérmica. De la relación fundamental equivalente $U(S, V, N)$ mediante transformada de Legendre pueden obtenerse otras relaciones fundamentales, donde las variables independientes son otras. Así la función de Helmholtz $F(T, V, N)$, la entalpía $H(S, P, N)$ y la función de Gibbs $G(T, P, N)$. Para cada una de ellas existen tres relaciones de Maxwell. Como toda derivada es función de tres variables, cualquier derivada puede escribirse en función de otras tres derivadas cualesquiera, por ejemplo, α, C_p y κ_T. De la relación de Euler se sigue que $U = TS - PV + \mu N$ y de aquí la relación de Gibbs-Duhem $d\mu = -sdT + vdP$. Si conociésemos $T(S, V, N)$, $P(S, V, N)$ y $\mu(S, V, N)$, llamadas «ecuaciones de estado», tendríamos automáticamente, en virtud de la relación de Euler, la ecuación fundamental. También podríamos obtener $S(T, P, N)$ y $V(T, P, N)$, y por tanto $\mu(T, P, N)$. Se sigue entonces que las ecuaciones de estado no

son independientes. Finalmente, conocidas dos de ellas, por integración de la ecuación de Gibbs-Duhem, obtendríamos la tercera, salvo una constante, y por tanto la relación fundamental, salvo una constante.

Capítulo 3

Equilibrio y estabilidad

Veremos las consecuencias de que la entropía alcance en el equilibrio el valor máximo compatible con las ligaduras. Esta exposición en realidad tiene dos partes: unos hechos pueden deducirse simplemente de que en el equilibrio $dS = 0$, es decir, de que S sea extremal, y otros de que ese extremal sea un máximo, $d^2S < 0$. La primera parte tiene que ver con el equilibrio. La segunda tiene que ver con la estabilidad.

3.1. Equilibrio térmico

Consideremos dos sistemas $S_1(U_1, V_1, N_1)$ y $S_2(U_2, V_2, N_2)$. En ambos son constantes el volumen y el número de moles. Si los sistemas se ponen en contacto térmico y si a su vez los consideramos aislados del resto del universo, evolucionarán hasta un estado de equilibrio mutuo. En ese nuevo estado será [1]

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = 0 \tag{3.1}$$

Debido al aislamiento del sistema respecto al resto del universo será

$$dU = 0 = dU_1 + dU_2 \tag{3.2}$$

y combinando estas dos últimas

$$0 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \tag{3.3}$$

[1] No estamos diciendo que el equilibrio se alcance sin incremento de entropía, sino que, una vez alcanzado, variaciones pequeñas de las variables (U, V, N) no implican variación en S, ya que es máxima.

de donde $T_1 = T_2$. La igualdad de las funciones de estado $T_1(U_1, V_1, N_1)$ y $T_2(U_2, V_2, N_2)$, dados los valores constantes para los volúmenes y números de moles, es una relación entre U_1 y U_2. La condición $U = U_1 + U_2$, donde U es el valor constante del sistema compuesto, es la segunda ecuación que permite averiguar U_1 y U_2.

3.2. Equilibrio térmico y mecánico

Consideremos ahora que los dos sistemas pueden cambiar su volumen cuando se ponen en contacto térmico, manteniéndose constante el volumen total. Entonces

$$dS = 0 = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{P_1}{T_1}dV_1 + \frac{P_2}{T_2}dV_2 \tag{3.4}$$

Teniendo en cuenta que $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ y $dV = dV_1 + dV_2 = 0$ se sigue que

$$\begin{aligned} T_1(U_1, V_1, N_1) &= T_2(U_2, V_2, N_2) \\ P_1(U_1, V_1, N_1) &= P_2(U_2, V_2, N_2) \end{aligned} \tag{3.5}$$

Estas dos ecuaciones, junto con las ligaduras $V = V_1 + V_2$ y $U = U_1 + U_2$ constituyen un sistema de cuatro ecuaciones en las incógnitas U_1, U_2, V_1 y V_2.

3.3. Condiciones extremales para los potenciales

De las formas diferenciales para los potenciales se deduce que cuando ocurre un proceso tal que las variables naturales de uno de ellos no varían, entonces el diferencial de ese potencial es cero. Queda por dilucidar si ese cero corresponde a un máximo o a un mínimo. Sabemos ya que la entropía es máxima en el equilibrio, mientras que la energía es mínima. Veamos qué ocurre con los potenciales de Helmholtz, Entalpía y función de Gibbs. Consideremos para ello un sistema y su entorno. Una variación de entropía total se compone de la variación de entropía de cada parte:

$$dS_{total} = dS + dS_0 >= 0 \tag{3.6}$$

donde dS_0 es la variación en la entropía del entorno. Si se produce irreversibilidad sólo en el sistema, y del entorno se extrae una cantidad de calor δQ que se transfiere al sistema, es claro que será

$$dS_{total} = dS - \frac{\delta Q}{T_0} >= 0 \tag{3.7}$$

donde T_0 es la temperatura constante del entorno. Se sigue pues que

$$\delta Q <= T_0 dS \tag{3.8}$$

donde δQ es el calor transferido al sistema, T_0 el calor del foco y dS la variación de entropía del sistema. Consideremos la función de Helmholtz cuya forma diferencial es (masa constante)

$$dF = -SdT - PdV \tag{3.9}$$

Cuando un proceso transcurre de forma que $dT = 0$ y $dV = 0$ entonces $dF = 0$. Si el sistema se encuentra en contacto térmico con el entorno:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = \delta Q - PdV - TdS - SdT \\ &<= T_0 dS - PdV - TdS - SdT \end{aligned} \tag{3.10}$$

Pero $T = T_0$ y si $dT = 0$, $dV = 0$ entonces $dF <= 0$. La función de Helmholtz alcanza un mínimo. De la misma forma para la entalpía:

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP = \delta Q - P_0 dV + PdV + VdP \\ &<= T_0 dS + VdP \end{aligned} \tag{3.11}$$

donde la última desigualdad asume que $P_0 = P$. Por tanto, cuando $dS = 0$ y $dP = 0$, $dH <= 0$, luego la entalpía es un mínimo. Finalmente, cuando el sistema se encuentra en contacto con una fuente de presión y una fuente de temperatura, por análogo razonamiento se ve que es $dG <= 0$. En efecto:

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP \\ &= \delta Q - P_0 dV - TdS - SdT + PdV + VdP \\ &<= T_0 dS - P_0 dV - TdS - SdT + PdV + VdP \end{aligned} \tag{3.12}$$

y del hecho de que $P_0 = P$ y $T_0 = T$ se sigue que, para $dT = 0$ y $dP = 0$, $dG <= 0$.

3.4. Sistemas generales, estabilidad intrínseca

Hemos visto que hay hechos que se deducen de la mera existencia de la energía interna, o la entropía, como funciones de estado, y hechos que se deducen de que estas funciones de estado, cuando están definidas, que es únicamente en los estados de equilibrio, alcanzan un valor extremo. En esta sección veremos las consecuencias de que este valor extremo sea, para la energía interna, el mínimo compatible con las ligaduras. El tratamiento es esencialmente el que puede encontrarse en Callen.

Consideremos en primer lugar un sistema general, dependiente de una serie de variables de estado X_i, de manera que la energía es una función $U'(X'_0, X'_1, \ldots, X'_t)$. Supondremos también que una de estas variables de estado tiene un valor constante, indicando una ligadura de algún tipo, como puede ser un volumen o un número de moles constante. El siguiente paso consiste en aislar un pequeño subsistema del sistema total, quedando por tanto éste dividido en dos subsistemas. Si designamos con $U(X_i)$ a la energía interna del pequeño subsistema y con $U''(X''_i)$ a la energía interna del resto, que llamaremos subsistema complementario, es claro que

$$U' = U + U'' \tag{3.13}$$

Al mismo tiempo, $X'_t = X_t + X''_t$, y si introducimos cantidades molares [2] tenemos que

$$U' = X_t u + X''_t u'' \tag{3.14}$$

Una transferencia de una cierta cantidad de energía, entropía, masa o cualquier otra cantidad entre el subsistema complementario y el subsistema provoca una variación molar en el subsistema complementario que es mucho menor que la que se produce en el subsistema, dado que es $X''_t >> X_t$. Entonces, la variación en la energía interna total se puede poner como

[2] Más correcto sería *cantidades específicas*, puesto que X_t no ha de ser necesariamente un número de moles. En la práctica sin embargo éste suele ser el caso, por lo que mantenemos la denominación.

$$\delta U' = X_t[du + d^2u + d^3u + \ldots] + X_t''du'' \tag{3.15}$$

De la condición de extremo, se sigue que las primeras diferenciales han de anularse, mientras que la segunda del subsistema, si despreciamos órdenes superiores, ha de ser positiva, es decir, ha de cumplirse

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_{j,k=0}^{t-1}\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j}dx_j dx_k = \frac{1}{2}\sum_{j,k=0}^{t-1} u_{jk}dx_j dx_k > 0 \tag{3.16}$$

La idea es poner esta expresión en la forma

$$d^2u = \sum_j (.)(dx_j)^2 > 0 \tag{3.17}$$

ya que entonces la condición se asegura si cada término de la sumatoria es positivo. La eliminación de los términos cruzados se consigue mediante una serie de transformaciones de coordenadas. En cada transformación, se separa un término. Comenzamos separando en la expresión de d^2u aquellos términos que contienen a dx_0:

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[u_{00}(dx_0)^2 + 2\sum_{k=1}^{t-1} u_{0k}dx_0 dx_k + \sum_{j,k=1}^{t-1} u_{jk}dx_j dx_k\right] \tag{3.18}$$

Introducimos la variable z_0 mediante

$$dz_0 = u_{00}dx_0 + \sum_{k=1}^{t-1} u_{0k}dx_k \tag{3.19}$$

y calculamos su cuadrado

$$(dz_0)^2 = u_{00}^2(dx_0)^2 + 2u_{00}\sum_{k=1}^{t-1} u_{0k}dx_0 dx_k + \sum_{j,k=1}^{t-1} u_{0k}u_{0j}dx_k dx_j \tag{3.20}$$

Al despejar $(dx_0)^2$ y sustituir en la expresión para d^2u vemos que desaparecen los términos cruzados u_{0k}, y llegamos a que

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{00}}(dz_0)^2 + \sum_{j,k=1}^{t-1}\left(u_{jk} - \frac{u_{0j}u_{0k}}{u_{00}}\right)dx_j dx_k\right] \tag{3.21}$$

Si definimos ahora

$$\Psi_{jk} = u_{jk} - \frac{u_{0j}u_{0k}}{u_{00}} \tag{3.22}$$

tenemos que

$$d^2u = \frac{1}{u_{00}}(dz_0)^2 + \sum_{j,k=1}^{t-1} \Psi_{jk} dx_j dx_k \tag{3.23}$$

Tomaremos ahora la sumatoria y la transformaremos de forma similar con objeto de aislar los términos que contiene dx_1:

$$\sum_{j,k=1}^{t-1} \Psi_{jk} dx_j dx_k = \Psi_{11}(dx_1)^2 + 2\sum_{j=2}^{t-1} \Psi_{1j} dx_1 dx_j + \sum_{j,k=2}^{t-1} \Psi_{jk} dx_j dx_k \tag{3.24}$$

Introducimos la variable z_1 mediante

$$dz_1 = \Psi_{11} dx_1 + \sum_{j=2}^{t-1} \Psi_{1j} dx_j \tag{3.25}$$

Nuevamente, elevando al cuadrado, despejando $(dx_1)^2$ y sustituyendo en la sumatoria encontramos que podemos aislar un nuevo término:

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{00}}(dz_0)^2 + \frac{1}{\Psi_{11}}(dz_1)^2 + \sum_{j,k=2}^{t-1}\left(\Psi_{jk} - \frac{\Psi_{1j}\Psi_{1k}}{\Psi_{11}}\right) dx_j dx_k\right] \tag{3.26}$$

y es evidente que el procedimiento puede iterarse aislando los términos en dx_2 y sucesivos en la sumatoria, introduciendo nuevas variables $z_2, z_3, \ldots$ Busquemos una notación adecuada que nos permita expresar de forma más concisa este procedimiento iterativo. Llamemos

$$\begin{aligned} \Psi_{00} &= u_{00} \\ \Psi_{jk}^{(0)} &= u_{jk} - u_{j0}u_{k0}/u_{00} \\ \Psi_{jk}^{(1)} &= \Psi_{jk}^{(0)} - \Psi_{1j}^{(0)}\Psi_{1k}^{(0)}/\Psi_{11}^{(0)} \\ \ldots &= \ldots \end{aligned} \tag{3.27}$$

y en general

$$\Psi_{jk}^{(r)} = \Psi_{jk}^{r-1} - \Psi_{rj}^{r-1}\Psi_{rk}^{(r-1)}/\Psi_{rr}^{(r-1)} \tag{3.28}$$

De la misma forma, para las variables que introducimos sucesivamente

$$\begin{aligned} dz_0 &= u_{00}dx_0 + \sum_{j=1}^{t-1} u_{0j}dx_j \\ dz_1 &= \Psi_{11}^{(0)}dx_1 + \sum_{j=2}^{t-1} \Psi_{1j}^{(0)}dx_j \\ \ldots &= \ldots \end{aligned} \tag{3.29}$$

y en general

$$dz_k = \Psi_{kk}^{(k-1)}dx_k + \sum_{j=k+1}^{t-1} \Psi_{kj}^{(k-1)}dx_j \tag{3.30}$$

Una vez eliminados todos los términos cruzados, tenemos que

$$d^2u = \sum_{j=0}^{t-1} \frac{1}{\Psi_{jj}^{(j-1)}}(dz_j)^2 > 0 \tag{3.31}$$

de donde, la condición de mínimo se satisfará sin duda si, para todo j,

$$\Psi_{jj}^{(j-1)} > 0 \tag{3.32}$$

Como ejemplo ilustrativo, consideremos la estabilidad de los sistemas simples, determinados por una energía interna específica $u(s, v)$. En primer lugar, la condición $u_{00} > 0$ se traduce en:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} > 0 \tag{3.33}$$

El cálculo de la derivada es:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v^{-1} = \frac{T}{c_v} > 0 \tag{3.34}$$

La segunda condición de estabilidad es que:

$$u_{11} - \frac{u_{01}u_{10}}{u_{00}} > 0 \tag{3.35}$$

Por un lado

$$u_{11} = \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v^{-1} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P \tag{3.36}$$

pero

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \tag{3.37}$$

y por otro lado

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \tag{3.38}$$

de donde, en definitiva:

$$u_{11} = \frac{c_P}{c_v}\frac{1}{v\kappa_T} \tag{3.39}$$

Calculamos ahora

$$u_{01} = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v^{-1} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \tag{3.40}$$

De las relaciones de Maxwell para el potencial de Helmholtz sabemos que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \tag{3.41}$$

pero

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \tag{3.42}$$

de donde, en definitiva:

$$u_{01} = -\frac{\alpha T}{c_v \kappa_T} \tag{3.43}$$

y de forma similar podemos calcular u_{10}, aunque ya sabemos que $u_{10} = u_{01}$. Puesto que u_{00} está ya calculado, tenemos finalmente

$$u_{11} - \frac{u_{10} u_{01}}{u_{00}} = \frac{1}{v \kappa_T} \tag{3.44}$$

donde hemos hecho uso de la relación

$$c_P = c_v + \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T} \tag{3.45}$$

Puesto que $T > 0$ y $v > 0$, las dos condiciones encontradas se reducen a

$$\begin{aligned} c_v &> 0 \\ \kappa_T &> 0 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Capítulo 4

Aplicaciones sencillas

Siempre media una buena distancia entre los conceptos teóricos y su aplicación a problemas concretos. Es esta aplicación la que confiere brillo a los principios, y es no sólo una necesidad pedagógica, sino el procedimiento para confrontarlos con los experimentos y calibrar su verdadero alcance. Por tanto, planteamos este capítulo como una colección de ejercicios para redondear los conceptos presentados en los dos primeros.

Se indica la procedencia de los enunciados. Algunos son literales, mientras que otros son generalizaciones en unos casos, simplificaciones en otros. Cuando el enunciado no es literal, se indica mediante un asterisco. En cualquier caso, se mantiene la indicación del lugar de procedencia, excepto cuando se trata de cuestiones simples que pueden encontrarse en varios textos, a veces como ejemplos ilustrando una discusión.

Obsérvese como los problemas que planteamos no requieren trabajo algebraico excesivo. Se resuelven con facilidad *una vez que se ha comprendido qué principios rigen en cada caso.*

1. *Un gas que obedece a la ley* $PV^{5/3} = c$ *en transformaciones adiabáticas, siendo* c *una constante, experimenta un proceso mediante el que se expande a presión constante (suministrando calor) desde* V_A *hasta* V_B*, y luego a volumen constante se retira calor para que descienda su presión desde* P_A *hasta* P_B*. Calcular el calor y el trabajo involucrados en el proceso (Callen, 1.7-3, p. 20)*

   Para la trayectoria adiabática

$$\Delta U = \Delta W = -\int_{V_A}^{V_B} P(V)dV \tag{4.1}$$

con $P(V) = cV^{-5/3} = P_A V_A^{5/3} V^{-5/3}$, de donde se sigue que

$$\Delta W = \frac{3}{2} P_A V_A^{5/3} \left(V_B^{-2/3} - V_A^{-2/3} \right) \tag{4.2}$$

Como ΔU es función de estado, será igual cualquiera que sea la trayectoria $(P_A, V_A) \rightarrow (P_B, V_B)$. En particular, en el tramo a presión constante

$$\Delta U_1 = \Delta W_1 + \Delta Q_1 = P_A(V_A - V_B) + \Delta Q_1 \tag{4.3}$$

y en el tramo a volumen constante

$$\Delta U_2 = \Delta W_2 + \Delta Q_2 = 0 + \Delta Q_2 \tag{4.4}$$

De donde

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta W_1 + (\Delta Q_1 + \Delta Q_2) = \Delta W_1 + \Delta Q \tag{4.5}$$

Finalmente,

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W_1 \tag{4.6}$$

2. *La energía interna para dos moles de una sustancia viene dada por*

$$U = aPV^2 \tag{4.7}$$

siendo a una constante. Demostrar que para una cantidad N cualquiera de moles,

$$U = 2a \frac{PV^2}{N} \tag{4.8}$$

(Callen, 1.7-5, p. 21)

En la expresión $U = aPV^2$, la dependencia en $N = 2$ ha de estar incluida en la constante a. Suponemos que esta dependencia obedece a una función continua y derivable, lo cual es la única hipótesis físicamente razonable. Esta dependencia entonces podría ajustarse mediante un polinomio en N de grado suficientemente alto. Ahora bien, U es una función homogénea en N, y un polinomio no es una función homogénea

excepto si todos sus coeficientes menos uno son nulos. Por tanto escribimos

$$U(P, V, N) = bPV^2N^m \tag{4.9}$$

donde m es un coeficiente por determinar. Ahora

$$U(P, \lambda V, \lambda N) = b\lambda^{m+2}PV^2N^m = \lambda bPV^2N^m \tag{4.10}$$

y ha de ser $m + 2 = 1$, de donde $m = -1$. Así,

$$U(P, V, N) = b\frac{PV^2}{N} \tag{4.11}$$

Cuando $N = 2$

$$U(P, V, 2) = \frac{b}{2}PV^2 = aPV^2 \tag{4.12}$$

de donde finalmente $b = 2a$. Otra forma de razonar es la siguiente: conocemos $U(V, 2) = aPV^2$. Entonces

$$U(\frac{2}{N}V, \frac{2}{N}N) = \frac{2}{N}U(V, N) \tag{4.13}$$

de donde

$$U(V, N) = \frac{N}{2}U(\frac{2}{N}V, 2) = \frac{2a}{N}PV^2 \tag{4.14}$$

3. *Una sustancia obedece en una transformación adiabática a la ley $PV^k = c$. Demostrar que la expresión para la energía interna ha de tener la forma*

$$U = \frac{PV}{k-1} + Nf(\frac{PV^k}{N^k}) \tag{4.15}$$

(Callen, 1.7-8, p. 21)

El argumento para demostrar esto es más heurísitico que algebraico. En primer lugar, dado un estado de referencia con $U_0(P_0, V_0)$, en una transformación adiabática

$$U_1 - U_0 = -\int_{V_0}^{V_1} P(V)dV \tag{4.16}$$

de donde

$$U_1 + \frac{P_1V_1}{1-k} = U_0 + \frac{P_0V_0}{1-k} \tag{4.17}$$

En definitiva,

$$U + \frac{PV}{1-k} \tag{4.18}$$

es una constante a lo largo de la adiabática que pasa por (P_0, V_0). Por tanto, ha de ser función de la constante $c = PV^k$. Ahora, U es función homogénea de V y N, luego será en general

$$U = \frac{PV}{k-1} + f(c, N) = \frac{PV}{k-1} + f(PV^k, N) \tag{4.19}$$

siendo f una función arbitraria. Ahora bien, la homogeneidad exige que el factor V^k sea compensado por un N^{-k}, y aún ha de preservarse la homogeneidad en N mediante un factor extra N, de manera que la forma general de la función arbitraria es

$$Nf(PV^k/N^k) \tag{4.20}$$

4. *Un edificio a temperatura T se calienta mediante una bomba térmica ideal que toma calor de un río a temperatura T_0. El edificio pierde calor a un ritmo $\alpha(T - T_0)$, siendo α una constante. Demostrar que la temperatura de equilibrio del edificio viene dada por*

$$T_e = T_0 + \frac{W}{2\alpha}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\alpha T_0}{W}}\right) \tag{4.21}$$

donde W es la potencia constante consumida por la bomba térmica (Adkins, 4.8, p. 248)

La bomba toma una cantidad Q de calor del río y una cantidad W de trabajo de una fuente apropiada (como una compañía eléctrica) y entrega una cantidad Q' al edificio. Por su parte, éste pierde $Q'' = \alpha(T - T_0)$. En el equilibrio, $Q' = Q''$. El rendimiento de la bomba es

$$\eta_B = \frac{T}{T - T_0} = \frac{Q'}{W} \tag{4.22}$$

luego

$$Q' = \frac{WT}{T - T_0} \tag{4.23}$$

De

$$\frac{WT_e}{T_e - T_0} = \alpha(T_e - T_0) \tag{4.24}$$

se sigue entonces una ecuación de segundo grado. De sus dos soluciones, hay una evidentemente con sentido físico y otra que no lo tiene. Es fácil ver que la solución físicamente aceptable es la del enunciado.

5. *Una cierta cantidad fija de materia a una temperatura inicial T_i se pone en contacto con un foco frío a temperatura constante $T_0 < T_i$ mediante una máquina térmica. Calcular la cantidad máxima de trabajo que puede extraerse del cuerpo caliente. (Adkins, 4.4, p. 248, *)*

   Aquí la idea es que al retirar una cierta cantidad de calor del cuerpo caliente, éste experimenta un descenso de temperatura que supondremos proporcional. Llamemos c a la constante de proporcionalidad. En el siguiente ciclo, la temperatura del cuerpo ya es ligeramente inferior, por lo que el rendimiento será también ligeramente inferior. Cuando se igualen la temperatura del cuerpo con la del foco ya no podrá extraerse más trabajo de él.

   Si llamamos δW a la cantidad de trabajo extraído en un ciclo, a costa de una cantidad de calor δQ, sabemos que el rendimiento de la máquina es

$$\eta_M = \frac{\delta W}{\delta Q} = 1 - \frac{T}{T_0} \tag{4.25}$$

   de donde

$$\delta W = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\delta Q = -c\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)dT \tag{4.26}$$

   La cantidad de trabajo total que puede extraerse es entonces

$$W = -c\int_{T_i}^{T_0}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)dT = cT_i + cT_0\left(\ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right)-1\right) \tag{4.27}$$

6. *Dos cuerpos que contienen cada uno N_1 y N_2 moles de sustancia y cuya energía interna a volumen constante tiene la forma $U = NCT$, siendo C cierta constante, se ponen en contacto térmico. Calcular la temperatura final que alcanzan. Calcular el incremento de entropía del sistema compuesto. Si se hace funcionar entre ambos una máquina térmica, calcular igualmente la temperatura final que se alcanzará y la máxima cantidad de trabajo que puede extraerse de ellos. (Adkins, 4.5, p.248, * y Biel 3.28 p. 425 *)*

Llamando T' a la temperatura final, del principio de conservación de la energía, puesto que ambos cuerpos forman un sistema aislado:

$$\Delta U = 0 \Leftrightarrow N_1CT_1 + N_2CT_2 = (N_1+N_2)CT' \tag{4.28}$$

de donde

$$T' = \frac{N_1T_1 + N_2T_2}{N_1+N_2} \tag{4.29}$$

El proceso que estamos tratando es típicamente irreversible. No obstante, siendo la entropía una función de estado, podemos imaginar un proceso reversible que procede por una infinidad de pequeñas etapas en cada una de las cuales una cantidad δQ de calor se toma de un cuerpo y se pasa al otro. Puesto que no hay trabajo, $dU = \delta Q = NCdT$ y $dS = dU/T$. La variación de entropía total se obtiene calculando la variación de entropía de cada uno de los cuerpos:

$$\Delta S = N_1C\int_{T_1}^{T'}\frac{dT}{T} + N_2C\int_{T_2}^{T'}\frac{dT}{T} \tag{4.30}$$

que es

$$\Delta S = N_1C\ln\frac{T'}{T_1} + N_2C\ln\frac{T'}{T_2} \tag{4.31}$$

En el caso en que sea $N_1 = N_2 = N$, se sigue que

$$\Delta S = NC \ln \frac{T'^2}{T_1 T_2} \qquad (4.32)$$

En cuanto al trabajo máximo que puede obtenerse colocando entre ambos cuerpos una máquina térmica, sabemos que se obtendrá en un proceso reversible. Pero en un proceso tal, $\Delta S = 0$, lo que implica una temperatura final $T' = \sqrt{T_1 T_2}$. La diferencia de energía interna del sistema compuesto es entonces el trabajo que ha sido extraído. En el caso particular que estamos considerando es

$$W = NC(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) \qquad (4.33)$$

7. *Considérese una generalización del problema anterior, donde existen n cuerpos cada uno conteniendo N moles de sustancia. Calcular la temperatura final si se ponen en contacto térmico, la variación de entropía y la cantidad máxima de trabajo que puede obtener si se hace funcionar una máquina térmica que aproveche sus diferencias de temperatura. (Biel 3.29, p. 426 *)*

El objeto de esta generalización es poner de manifiesto cómo, al ser la entropía función de estado, sólo es necesario tener en cuenta el estado final del sistema. No es preciso imaginar ningún proceso en particular para el funcionamiento de la máquina térmica. Por ejemplo, podría pensarse en seleccionar el foco más frío y el más caliente, hacer funcionar la máquina entre ellos y volver a elegir a continuación los focos a temperaturas extremas. O podían elegirse los dos focos más fríos, o los dos más calientes, o un sinfín de otras posibilidades. Nada de eso es necesario.

Como se ve fácilmente

$$T' = \frac{1}{n} \sum_i T_i \qquad (4.34)$$

y

$$\Delta S = NC\sum_i \int_{T_i}^{T'} \frac{dT}{T} = NC \ln \frac{T'^n}{\prod T_i} \tag{4.35}$$

La máxima cantidad de trabajo puede obtenerse en un proceso reversible, para el cual $\Delta S = 0$, lo que implica que $T' = (\prod T_i)^{1/n}$. El trabajo obtenido es la diferencia de energía interna:

$$W = NC(\sum_i T_i - nT') \tag{4.36}$$

8. *Un gas ideal monoatómico se caracteriza por las ecuaciones*

$$U = \frac{3}{2}NRT \tag{4.37}$$

$$PV = NRT \tag{4.38}$$

*Encontrar la relación fundamental $S(U,V,N)$. Aplicación: una cierta cantidad fija de gas confinado en un volumen V_A se expande libre y adiabáticamente hasta ocupar un volumen V_B. Encontrar los incrementos de entropía, energía interna, presión y temperatura. (Callen, p. 50 *)*

La forma más sencilla de encontrar la ecuación fundamental es a partir de la relación de Euler:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T} \tag{4.39}$$

ya que disponemos de $1/T$ y de P/T. Sólo resta μ/T, pero puede encontrarse por integración de la ecuación de Gibbs-Duhem en forma entrópica:

$$Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = Vd\left(\frac{P}{T}\right) + Ud\left(\frac{1}{T}\right) \tag{4.40}$$

Sustituyendo, desarrollando los diferenciales del segundo miembro y reordenando ligeramente:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{5}{2}R\frac{dN}{N} - R\frac{dV}{V} - \frac{3}{2}R\frac{dU}{U} \tag{4.41}$$

Integrando:

$$\frac{\mu}{T} = c_0 + R\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{-3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-1}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/2}\right] \tag{4.42}$$

donde c_0 es una constante. Entonces

$$S = \frac{5}{2}NR - Nc_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-5/2}\right] \tag{4.43}$$

Si se define

$$S_0 = \frac{5}{2}N_0R - N_0c_0 \tag{4.44}$$

La ecuación anterior se puede reescribir como

$$S = \frac{N}{N_0}S_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-5/2}\right] \tag{4.45}$$

Respecto a la expansión libre de una cantidad de este gas, del primer principio se sigue que $dU = 0$, y puesto que la cantidad de gas es constante, también $dT = 0$. Como consecuencia, tendremos

$$P_AV_A = P_BV_B \tag{4.46}$$

de donde se obtiene P_B. Finalmente para la entropía, de

$$S_A = \frac{N}{N_0}S_0 + NR\ln\frac{V_A}{V_0} \tag{4.47}$$

y

$$S_B = \frac{N}{N_0} S_0 + NR \ln \frac{V_B}{V_0} \tag{4.48}$$

se sigue

$$S_B - S_A = NR \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{4.49}$$

A este resultado se llega sin necesidad de conocer $S(U, V, N)$, ya que

$$\Delta S = \int_{V_A}^{V_B} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \tag{4.50}$$

Pero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = P \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{P}{T} = \frac{NR}{V} \tag{4.51}$$

luego

$$\Delta S = NR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = NR \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{4.52}$$

9. *Calcular la derivada*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \tag{4.53}$$

En primer lugar,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \tag{4.54}$$

T y V no son variables naturales de U, por lo que transformamos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tag{4.55}$$

pero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{4.56}$$

Por otra parte

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = Nc_V \tag{4.57}$$

De donde, en definitiva:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{-T\alpha}{Nc_V\kappa_T} + \frac{P}{Nc_V}\right) \tag{4.58}$$

Así, en una expansión adiabática libre, que sucede a energía constante, el incremento de temperatura correspondiente a un pequeño incremento de volumen es

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV \tag{4.59}$$

10. *Se define el módulo adiabático volumétrico por*

$$\beta_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \tag{4.60}$$

Demuéstrese que

$$\beta_S = \frac{c_P}{c_V\kappa_T} \tag{4.61}$$

(Callen, 7.4-1, p. 124)

Veamos que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P / \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \tag{4.62}$$

Pero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \tag{4.63}$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \tag{4.64}$$

y la última de las derivadas se puede poner como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{4.65}$$

Reuniendo todas las piezas, se sigue el resultado buscado:

$$\beta_S = \frac{c_P}{c_V \kappa_T} \tag{4.66}$$

11. *Escribir* c_V *en función de* c_P, α *y* κ_T

Buscamos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{4.67}$$

Ahora bien,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{4.68}$$

Pero usando una relación de Maxwell y de la definición de α tenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha \tag{4.69}$$

y por otra parte

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (4.70)$$

De aquí, y de las definiciones de los coeficientes básicos:

$$c_V = c_P - \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad (4.71)$$

12. *Proceso de Joule-Thomson. En el interior de un tubo de sección constante se encuentra un tapón poroso. A un lado hay un pistón que delimita un volumen V_i con el tapón. Ese volumen está ocupado por un cierto gas. Al otro lado del tapón y en contacto con él se encuentra otro pistón. Se presiona el primer pistón y el gas pasa al otro lado, desplazando al segundo pistón de forma que la presión de ese lado permanece constante. Cuando se ha traspasado todo el gas, existe una diferencia de temperatura respecto al estado que tenía al principio. La presión ha cambiado de P_i a P_f y el volumen de V_i a V_f. Calcular el cambio de temperatura.*

Del primer principio

$$U_f = U_i + P_iV_i - P_fV_f \quad (4.72)$$

o

$$U_f + P_fV_f = H_f = U_i + P_iV_i = H_i \quad (4.73)$$

La entalpía no cambia, pero eso no significa que tenga el mismo valor en todos los estados intermedios, que no son estados de equilibrio y donde nisiquiera está definida. Pero al ser H una función de estado podemos imaginar un proceso que conecte los estados inicial y final a entalpía constante. Entonces

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP \quad (4.74)$$

pero

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{4.75}$$

Ahora bien, (T, P) no son las variables naturales de H, así que hacemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \tag{4.76}$$

pero

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \tag{4.77}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \tag{4.78}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha \tag{4.79}$$

y por otro lado

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = Nc_P \tag{4.80}$$

Reuniendo todas las piezas:

$$dT = \frac{V}{Nc_P}(T\alpha - 1)dP \tag{4.81}$$

Puede suceder que $T\alpha - 1 > 0$ o que $T\alpha - 1 < 0$. Entonces, el gas se enfriará o calentará al pasar a través del tapón. La temperatura a la cual cambia el signo de dT se llama "temperatura de inversión", y es característica de cada gas. Esta temperatura de inversión viene determinada por la ecuación $T\alpha = 1$.

Capítulo 5

Termodinámica química

5.1. Equilibrio de fases

Cuando no se satisfacen las condiciones de estabilidad, el sistema puede separarse en varios subsistemas en equilibrio entre sí pero cada uno de ellos con propiedades termodinámicas diferentes. Cada uno de estos subsistemas, llamados «fases» satisfacen las condiciones de estabilidad. El agua por ejemplo, en las cercanías del punto de congelación se vuelve inestable y se separa en dos fases, una sólida y otra líquida. Cada una de las fases tiene propiedades termodinámicas diferentes, pero coexisten en equilibrio.

5.2. Equilibrio de un número arbitrario de fases

En este capítulo [1] estudiaremos el equilibrio de un sistema compuesto por un número arbitrario de fases. Cuando éstas coexisten en contacto con una fuente de presión y temperatura (por ejemplo, las fases líquida y sólida del agua que coexisten en un recipiente abierto a la atmósfera) sabemos que la fución de Gibbs alcanza un valor extremo en el equilibrio, al ser

$$dG = -SdT - VdP + \mu dN = 0 \tag{5.1}$$

[1] Este capítulo está basado estrechamente en el capítulo tercero de *Thermodynamics* de M. Planck, ed. Dover, texto que recomendamos vivamente por su elegancia y claridad. El que la primera edición date de 1897 es un inconveniente menor, y sólo por lo que respecta a la notación.

y no producirse variación de la masa total. Ahora bien, la masa total del sistema es la suma de las masas de cada fase y a su vez la masa de cada fase será, en general, la suma de las masas de cada una de las especies químicas constituyentes. Sea β el número de fases y α el número de especies químicas que en distintas proporciones están presentes en cada fase. Entonces

$$G = G^1 + G^2 + \cdots + G^\beta \tag{5.2}$$

y

$$\delta G = \delta G^1 + \delta G^2 + \cdots + \delta G^\beta = 0 \tag{5.3}$$

Por otro lado, a igualdad del resto de condiciones, un incremento en la masa de cada especie en el mismo factor ha de incrementar la función de Gibbs en ese mismo factor. Dicho de otra forma, la función de Gibbs es homogénea de primer grado respecto a las masas de los constituyentes. Así, si incrementamos las masas de los constituyentes en un factor $1 + \epsilon$ tenemos

$$G^i + \delta G^i = G^i + \epsilon G^i \tag{5.4}$$

con

$$\delta G^i = \frac{\partial G^i}{\partial M_1^i}\delta M_1^i + \frac{\partial G^i}{\partial M_2^i}\delta M_2^i + \cdots + \frac{\partial G^i}{\partial M_\alpha^i}\delta M_\alpha^i \tag{5.5}$$

Pero siendo

$$\delta M_j^i = \epsilon M_j^i \tag{5.6}$$

tenemos la ecuación de Euler

$$G^i = \sum_{j=1}^{\alpha} \frac{\partial G^i}{\partial M_j^i} M_j^i \tag{5.7}$$

Nótese que los coeficientes

$$\frac{\partial G^i}{\partial M_j^i} \tag{5.8}$$

dependen de la composición de la fase, pero no de la masa total, puesto que un incremento de ésta en una proporción dada incrementa en la misma forma numerador y denominador.

Volviendo a la condición de equilibrio (5.3) y desarrollándola:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial G^1}{\partial M_1^1}\delta M_1^1 + \frac{\partial G^2}{\partial M_2^1}\delta M_2^1 \quad &+ \quad \cdots + \frac{\partial G^1}{\partial M_\alpha^1}\delta M_\alpha^1 + \\
\frac{\partial G^2}{\partial M_1^2}\delta M_1^2 + \frac{\partial G^2}{\partial M_2^2}\delta M_2^2 \quad &+ \quad \cdots + \frac{\partial G^2}{\partial M_\alpha^2}\delta M_\alpha^2 + \\
\cdots \quad &+ \quad \cdots \\
\frac{\partial G^\beta}{\partial M_1^\beta}\delta M_1^\beta + \frac{\partial G^\beta}{\partial M_2^\beta}\delta M_2^\beta \quad &+ \quad \cdots + \frac{\partial G^\beta}{\partial M_\alpha^\beta}\delta M_\alpha^\beta = 0
\end{aligned}
\tag{5.9}
$$

Mientras que por otra parte

$$
\begin{aligned}
M_1 &= M_1^1 + M_1^2 + \cdots + M_1^\beta \\
M_2 &= M_2^1 + M_2^2 + \cdots + M_2^\beta \\
\cdots & \quad \cdots \\
M_\alpha &= M_\alpha^1 + M_\alpha^2 + \cdots + M_\alpha^\beta
\end{aligned}
\tag{5.10}
$$

Y así, para cualquier variación arbitraria

$$
\begin{aligned}
\delta M_1 &= 0 = \delta M_1^1 + \delta M_1^2 + \cdots + \delta M_1^\beta \\
\delta M_2 &= 0 = \delta M_2^1 + \delta M_2^2 + \cdots + \delta M_2^\beta \\
\cdots &= \cdots \\
\delta M_\alpha &= 0 = \delta M_\alpha^1 + \delta M_\alpha^2 + \cdots + \delta M_\alpha^\beta
\end{aligned}
\tag{5.11}
$$

y combinando (5.11) con (5.9) vemos cómo ésta última se satisface si

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial G^1}{\partial M_1^1} &= \frac{\partial G^2}{\partial M_1^2} = \cdots = \frac{\partial G^\beta}{\partial M_1^\beta} \\
\frac{\partial G^1}{\partial M_2^1} &= \frac{\partial G^2}{\partial M_2^2} = \cdots = \frac{\partial G^\beta}{\partial M_2^\beta} \\
\cdots &= \cdots \\
\frac{\partial G^1}{\partial M_\alpha^1} &= \frac{\partial G^2}{\partial M_\alpha^2} = \cdots = \frac{\partial G^\beta}{\partial M_\alpha^\beta}
\end{aligned}
\tag{5.12}
$$

Cada fila en el sistema anterior es un conjunto de $\beta - 1$ ecuaciones para cada componente, lo que hace un total de $\alpha(\beta - 1)$ condiciones.

5.3. Regla de las fases

Tenemos pues las α ecuaciones (5.10) y las $\alpha(\beta - 1)$ ecuaciones (5.9), que hacen un total de $\alpha\beta$ ecuaciones. Por otro lado, disponemos de β fases que dependen cada una de α variables y hemos de añadir dos variables más al total: la presión y la temperatura. En resumen, disponemos de $\alpha\beta$ ecuaciones y $\alpha\beta + 2$ variables. Quiere decir que dos de las variables quedan indeterminadas. Pueden ser la presión y la temperatura, o si éstas están fijadas, la energía interna y el volumen.

Ahora bien, de entre las $\alpha\beta + 2$ variables podemos distinguir las variables «internas» y las variables «externas». Las primeras son las que determinan la composición de cada fase, y las segundas la masa total. Respecto a las primeras, para cada una de las β fases se tienen $\alpha - 1$ relaciones entre masas que determinan la composición. Es decir, tenemos $\beta(\alpha - 1) + 2$ variables internas y β variables externas.

Una vez satisfechas las $\alpha(\beta - 1)$ ecuaciones (5.9), que contienen sólo variables internas, quedan

$$[(\alpha - 1)\beta + 2] - [\alpha(\beta - 1)] = \alpha - \beta + 2 \tag{5.13}$$

variables internas por determinar. Este número no puede ser negativo, pues de lo contrario no habría suficientes variables internas para satisfacer a las ecuaciones (5.9). De ahí se sigue que ha de ser

$$\beta <= \alpha + 2 \tag{5.14}$$

relación establecida por Gibbs y conocida universalmente como «regla de las fases». El número de fases por tanto no puede exceder en más de dos al número de componentes. Es frecuente expresar esto mismo introduciendo el concepto de «grados libertad», $f = \alpha - \beta + 2$, que es el número de variables que pueden establecerse de forma independiente. En efecto, si el sistema contiene α componentes y β fases, el estado del sistema viene dado por T, P y $\beta(\alpha - 1)$ fracciones molares. En total, $2 + \beta(\alpha - 1)$ variables, mientras que el equilibrio se expresa mediante $\alpha(\beta - 1)$ ecuaciones de igualdad entre

los potenciales químicos. La diferencia entre el número de ecuaciones y el número de incógnitas es entonces $f = 2+\beta(\alpha-1)-\alpha(\beta-1) = \alpha-\beta+2$. Por ejemplo, si mantenemos un líquido en equilibrio con su vapor a temperatura y presión constante, $f = 1$, lo que implica que fijada la presión, el equilibrio sólo puede darse a una temperatura, o viceversa. Como una particularización de la discusión anterior de carácter general, consideremos ese sistema de dos fases y un sólo componente. La función de Gibbs G puede escribirse en función de las funciones de Gibbs específicas para cada componente:

$$G = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P) \tag{5.15}$$

En el equilibrio, $dG = 0$. Como $dm = 0 = dm_1 + dm_2$ se sigue que $g_1(T, P) = g_2(T, P)$. Dada la masa total, son incógnitas la masa de una de las fases, la presión y la temperatura, y disponemos de dos ecuaciones (conservación de la masa e igualdad de las funciones de Gibbs) de donde se sigue que queda una variable libre, sea la presión, sea la temperatura. El lugar geométrico de los puntos $P(T)$ es una curva cuya pendiente puede obtenerse por el siguiente razonamiento: dados dos puntos a y b sobre dicha curva, la variación de la función de Gibbs sobre la curva es igual se haga «por el lado de la fase I» o «por el lado de la fase II»:

$$\begin{aligned} dg_1 &= -s_1 dT + v_1 dP \\ dg_2 &= -s_2 dT + v_2 dP \end{aligned} \tag{5.16}$$

y de $dg_1 = dg_2$ se sigue la que se conoce como «ecuación de Clausius-Clapeyron»:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \tag{5.17}$$

o introduciendo el «calor latente de cambio de fase», L:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \tag{5.18}$$

Cuando una de las fases es sólida o líquida y la otra gaseosa, se puede hacer la aproximación razonable de que $\Delta V \simeq V$, y añadir una dependencia que puede obtenerse experimentalmente de la forma $V(P)$ para así poder integrar la ecuación de Clausius-Clayperon y tener una forma analítica explícita para la curva $P(T)$.

Volviendo a la discusión general, consideremos algunos casos particulares. Cuando $\beta = \alpha+2$ todas las variables internas están totalmente determinadas, ya que coinciden el número de variables y ecuaciones. Esto significa que cualquier cambio en las condiciones externas (calentamiento, compresión, adición de masa) cambiarán la masa total de las fases, pero no su composición interna, situación que se mantendrá hasta que se haga nula la masa de alguna de las fases.

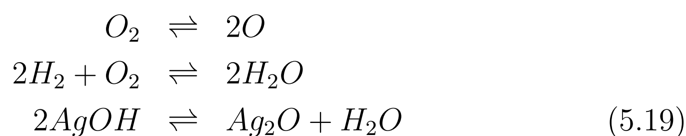
Cuando $\beta = \alpha + 1$ tenemos α componentes que dan lugar a $\alpha + 1$ fases. Entonces, la composición de cada fase está determinada por una sola variable, por ejemplo, la temperatura o la presión. En particular, si $\alpha = 1$ entonces $\beta = 2$ y tenemos dos fases de un componente. Por ejemplo, un líquido y su vapor. Las presiones y densidades del líquido y del vapor dependen sólo de la temperatura. Cuando la evaporación se produce a través de la descomposición química de un compuesto estamos en el mismo caso, por cuanto sólo hay un constituyente independiente.

Si $\alpha = 2$, $\beta = 3$. Un ejemplo de este caso es la solución de una sal en contacto con la sal sólida y el vapor. Otro, dos líquidos que no pueden ser mezclados en cualquier proporción (agua y éter) en contacto con el vapor común. Entonces, la presión del vapor, la densidad y la concentración son funciones sólo de la temperatura.

5.4. Equilibrio Químico

La potencia de la TD reside en su generalidad. Una muestra de ello es este capítulo, que trata sobre las reacciones químicas. Por supuesto, la teoría que presentamos es independiente de cualquier reacción química concreta, por lo que tampoco son necesarios conocimientos específicos de esta materia. Sólo se requieren algunas nociones elementales. En concreto, dos:

1. Cuando reaccionan diversas especies químicas, lo hacen en proporciones bien determinadas. Los químicos escriben reacciones como



$$\begin{aligned} O_2 &\rightleftharpoons 2O \\ 2H_2 + O_2 &\rightleftharpoons 2H_2O \\ 2AgOH &\rightleftharpoons Ag_2O + H_2O \end{aligned} \tag{5.19}$$

Un número determinado de moles de una serie de especies químicas reaccionan entre sí, dando lugar a cantidades determinadas de productos. A los coeficientes numéricos que aparecen en estas reacciones se les conoce como *coeficientes estequiométricos*. Si nombramos con A_i a las distintas especies que intervienen en la reacción y consideramos que los coeficientes estequiométricos pueden ser positivos o negativos [2] podemos escribir que en general, si hay r especies involucradas en la reacción:

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i A_i \rightleftharpoons 0 \tag{5.20}$$

2. Cuando desaparece una cierta cantidad de reactivos para dar lugar a una cierta cantidad de productos, la cantidad de moles en que vara cada especie es proporcional a su coeficiente estequiométrico:

$$dN_i = \nu_i d\tilde{N} \tag{5.21}$$

Hay reacciones que se producen espontáneamente y reacciones que necesitan ser o bien iniciadas o bien mantenidas. Hay reacciones que desprenden calor y reacciones que lo absorben. En cualquier caso, se alcanzará un estado final de equilibrio donde coexistirán algunas especies químicas. Es frecuente el caso en que las reacciones se verifican en contacto con fuentes de presión y calor, como cuando se produce una reacción en un matraz abierto a la atmósfera. En ese caso, sabemos que la variación en la fución de Gibbs en el equilibrio es

$$dG = \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i = \left(\sum_{i=1}^{r} \mu_i \nu_i \right) d\tilde{N} = 0 \tag{5.22}$$

y de aquí obtenemos la condición de equilibrio químico:

$$\sum_{i=1}^{r} \mu_i \nu_i = 0 \tag{5.23}$$

[2]Se conviene en tomar como negativos los coeficientes de aquellas especies químicas que se consumen, y como positivos los de las especies que se producen

Por otra parte, si las cantidades iniciales de especies químicas son N_j^o, al final de la reacción

$$N_j = N_j^o + \nu_j \int d\tilde{N} = N_j^o + \nu_j \Delta\tilde{N} \tag{5.24}$$

Puesto que el potencial de Gibbs es función de la presión, la temperatura y el número de moles, y puesto que dadas las cantidades iniciales las finales vienen dadas por la ecuación anterior, donde la única incógnita es $\Delta\tilde{N}$, entonces la ecuación de equilibrio (5.23) es una única ecuación que determina $\Delta\tilde{N}$.

Por otro lado, pueden producirse simultáneamente varias reacciones químicas. Sin pérdida de generalidad, supongamos que son

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{r} \nu_j^{(1)} A_j &\rightleftharpoons 0 \\ \sum_{j=1}^{r} \nu_j^{(2)} A_j &\rightleftharpoons 0 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Asumimos igualmente que

$$\begin{aligned} dN_j^{(1)} &= \nu_j^{(1)} d\tilde{N}^{(1)} \\ dN_j^{(2)} &= \nu_j^{(2)} d\tilde{N}^{(2)} \end{aligned} \tag{5.26}$$

La variación en la función de Gibbs es

$$dG = \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j^{(1)} + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j^{(2)} = \left(\sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j^{(1)} \right) d\tilde{N}^{(1)} + \left(\sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j^{(2)} \right) d\tilde{N}^{(2)} \tag{5.27}$$

Como esta ecuación ha ser válida para cualesquiera valores de $d\tilde{N}^{(1)}$ y $d\tilde{N}^{(2)}$, se cumplirán las dos ecuaciones

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j^{(1)} &= 0 \\ \sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j^{(2)} &= 0 \end{aligned} \tag{5.28}$$

Por otro lado,

$$N_j = N_j^o + \nu_j^{(1)} \Delta \tilde{N}^{(1)} + \nu_j^{(2)} \Delta \tilde{N}^{(2)} \tag{5.29}$$

Entonces, (5.28) es un sistema de dos ecuaciones en las dos incógnitas $\Delta \tilde{N}^{(1)}$ y $\Delta \tilde{N}^{(2)}$. Es claro que este razonamiento puede extenderse a cualquier número de reacciones. Por supuesto, no todas las especies químicas han de intervenir en cada reacción. Cuando una especie no intervenga, su coeficiente estequiométrico para esa reacción es simplemente cero.

5.5. Calor de reacción

A presión constante (recordemos las formas diferenciales para los potenciales), el intercambio de calor viene dado por la variación de la entalpía H. En una reacción infinitesimal donde se produce un cambio $d\tilde{N}$, cambian H y G, que están relacionadas por:

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \tag{5.30}$$

o

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \tag{5.31}$$

Esta variación viene dada por

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = \frac{dG}{d\tilde{N}} - T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{N}} \right)_{P,T} \right]_{P,N} \tag{5.32}$$

pero

$$dG = \left(\sum_j \nu_j \mu_j \right) d\tilde{N} \tag{5.33}$$

y en el equilibrio la sumatoria se anula, no así su derivada respecto a T, y por tanto tenemos:

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left[\sum_j \nu_j \mu_j\right]_{P,N} \tag{5.34}$$

A esta derivada se le llama «calor de reacción» y es el calor absorbido o cedido por unidad de reacción en el equilibrio. Es positivo para las reacciones endotérmicas, y negativo para las exotérmicas.

5.6. Estabilidad

El criterio de estabilidad en las reacciones químicas se sigue del hecho de que la función de Gibbs alcanza un mínimo en el equilibrio, es decir:

$$\frac{d^2G}{d\tilde{N}^2} > 0 \tag{5.35}$$

o bien

$$\frac{d}{d\tilde{N}}\sum_j \nu_j \mu_j > 0 \tag{5.36}$$

Consideremos el efecto de un cambio de temperatura a presión constante. Este cambio de temperatura produce un cambio en $\Delta\tilde{N}$. Si llamamos $\Delta\tilde{N}_0$ al valor en condiciones (T, P), al variar T:

$$\Delta\tilde{N} = \Delta\tilde{N}_0 + \left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial T}\right)_{P,\sum_j \nu_j\mu_j} dT \tag{5.37}$$

Nos interesa entonces la derivada

$$\left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial T}\right)_{P,\sum_j \nu_j\mu_j} \tag{5.38}$$

que puede escribirse en la forma:

$$\left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial T}\right)_{P,\sum_j \nu_j\mu_j} = -\left(\frac{\partial\sum_j \nu_j\mu_j}{\partial T}\right)_{P,\Delta\tilde{N}}\left(\frac{\partial\sum_j \nu_j\mu_j}{\partial\tilde{N}}\right)^{-1}_{P,T} \tag{5.39}$$

pero esto es

$$\left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial T}\right)_{P,\sum_j \nu_j\mu_j} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\sum_j \nu_j\mu_j}{\partial\tilde{N}}\right)^{-1}_{P,T}\frac{dH}{d\tilde{N}} \tag{5.40}$$

Ahora bien, por el criterio de estabilidad, el segundo factor es positivo, y por tanto la derivada del primer miembro tiene el mismo signo que el calor de reacción. Esto es: en reacciones endotérmicas, un aumento de la temperatura se traduce en un incremento de $\tilde{N}$. En reacciones exotérmicas, un descenso de la temperatura se traduce en un incremento de $\tilde{N}$.

En el capítulo 7, al presentar una forma funcional concreta para el potencial químico, daremos la expresión explícita para el calor de reacción, junto a un importante resultado que se conoce como *ley de acción de masas*.

Capítulo 6

Más aplicaciones

6.1. Advertencia

Hemos hasta este punto evitado hacer referencia a sistemas particulares. En concreto, hemos evitado referirnos a los gases ya que, de muchos textos populares de Termodinámica podría sacarse la conclusión de que ésta es la ciencia de los gases. Puesto que en este capítulo desarrollaremos algunas aplicaciones de la Termodinámica, y para ello será necesario acudir a ecuaciones de estado particulares, queremos, antes que nada, incidir en un punto. A saber: ni la función entropía ni las ecuaciones de estado se extraen de la Termodinámica. Ésta nos dice que existe efectivamente una función de estado que llamamos entropía, que se distingue por unas propiedades (continuidad, homogeneidad) y que el desarrollo matemático de esas propiedades permite establecer relaciones entre magnitudes termodinámicas: por ejemplo, sabemos que en los sistemas simples cualquier derivada puede escribirse en función de tres derivadas cualesquiera.

Por otro lado, el primer principio incluye el trabajo que puede hacerse sobre, o extraerse de, el sistema, pero en ningún momento este principio depende de las formas específicas en que se efectúa ese trabajo.

En resumen, ni la forma funcional concreta de la entropía, ni las ecuaciones de estado, ni la forma en que se realiza trabajo sobre el sistema son objeto de la Termodinámica ni puede ésta decir nada al respecto. En su lugar, otras ciencias le suministrarán a la Termodinámica las materias primas que ella no puede alcanzar por sus propios medios. En concreto, la Mecánica Estadística proporcionará la función entropía y las ecuaciones de estado y ciencias particulares como la Mecánica o el Electromagnetismo proporcionarán expresiones

para el trabajo que se haya de realizar sobre el sistema. Incluso, expresiones concretas para ciertos sistemas pueden obtenerse de forma experimental. Para la Termodinámica, el origen de estas ecuaciones es irrelevante.

Esta desconexión de la Termodinámica respecto a cualquier sistema concreto es a la vez una debilidad y una fortaleza. Debilidad por lo que significa de dependencia. Fortaleza por lo que implica de generalidad.

Una vez que este punto ha sido sólidamente establecido en nuestra mente, no hay inconveniente en usar ecuaciones como $PV = NRT$ o $U = NCT$ o cualquier otra forma concreta y *alimentar* con ellas al formalismo que hemos desarrollado en los capítulos anteriores.

6.2. La banda elástica

Consideremos la termodinámica de una banda elástica de caucho sometida a tracción, en la suposición de que el efecto de la variación de volumen cuando se modifica su longitud es despreciable. Así, el trabajo infinitesimal que se efectúa sobre la banda es simplemente la tensión a que se encuentra sometida, τ, por el incremento infinitesimal dl de su longitud. Escribimos entonces el primer principio como

$$dU = TdS + \tau dl \tag{6.1}$$

de donde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_l = T \tag{6.2}$$

y

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_S = \tau \tag{6.3}$$

La variación de la energía interna con la longitud es

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_l \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \tag{6.4}$$

Ahora bien

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S \tag{6.5}$$

pero, de la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_l \tag{6.6}$$

se sigue que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l \tag{6.7}$$

luego, finalmente

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \tau - T\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l \tag{6.8}$$

Se denominan *sistemas elásticos ideales* aquellos para los cuales esta derivada es nula; es decir, la energía interna depende sólo de la temperatura, no de la longitud de la banda. La condición de idealidad implica entonces que

$$\tau = T\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l \tag{6.9}$$

Relación que se cumple siempre que sea

$$\tau = Tf(l) \tag{6.10}$$

donde $f(l)$ es una función arbitraria de l. Bien a través de la Mecánica Estadística, bien empíricamente, es posible establecer la ecuación de estado $\tau(T, l)$:

$$\tau = kT\left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right] \tag{6.11}$$

donde k depende de la composición y geometría de la banda y l_0 es la longitud de la misma cuando $\tau = 0$. Esta ecuación corresponde a un sistema elástico ideal sólo en el caso de que l_0 no dependa de T. Pero, en general, no será así. Operando se encuentra:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = kT^2\lambda_0 \left[\frac{l}{l_0} + 2\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right] \tag{6.12}$$

siendo

$$\lambda_0 = \frac{1}{l_0}\frac{dl_0}{dT} \tag{6.13}$$

el coeficiente de dilatación lineal a tensión nula, que es aproximadamente constante en el rango de las temperaturas ordinarias. Esta constancia permite integrar la ecuación anterior para encontrar $l_0(T)$:

$$l_0(T) = l_0(T_0)\exp[\lambda_0(T - T_0)] \tag{6.14}$$

Por otro lado, el coeficiente de dilatación a tensión constante λ_τ se define como

$$\lambda_\tau = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau \tag{6.15}$$

Si diferenciamos la ecuación de estado respecto a T y en la expresión resultante sustituimos $\tau(T, l)$, tras una pequea manipulación encontramos

$$\lambda_\tau = \lambda_0 - \frac{1}{T}\frac{x^3 - 1}{x^3 + 2} \tag{6.16}$$

con $x = l/l_0$. Esta fracción siempre es mayor que uno. En un sistema elástico ideal $\lambda_0 = 0$ y por tanto siempre $\lambda_\tau < 0$. Pero en un sistema no ideal $\lambda_0 \neq 0$ y eso implica que existe una temperatura a la cual cambia el signo de λ_τ, de positivo a negativo. A este fenómeno se le denomina *inversión termoelástica* y se manifiesta en una contracción de la banda cuando aumenta su temperatura por encima de un valor crítico.

La temperatura de inverisión satisface entonces:

$$\alpha_0^3 = \frac{1 + 2\lambda_0 T_i}{1 - \lambda_0 T_i} \exp[3\lambda_0 (T_i - T_0)] \tag{6.17}$$

donde $\alpha_0 = l/l_0(T_0)$. Otra relación que puede interesar es la variación de la tensión al cambiar la temperatura cuando la longitud se mantiene constante:

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau \tag{6.18}$$

de la ecuación de estado y la definición de λ_τ:

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l = -kT\lambda_\tau \left[\alpha_0 \exp(-\lambda_0 (T - T_0)) + \frac{2}{\alpha_0^2} \exp(2\lambda_0 (T - T_0))\right] \tag{6.19}$$

Cuando $\lambda_\tau = 0$, es decir, a la temperatura de inversión, se alcanza un máximo para τ. Finalmente, la variación de entropía en un alargamiento isotermo viene dada por:

$$\Delta_1 S(T) = \int_{l_0}^{l} \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl = -kl_0 \left[\frac{\alpha_0^2}{2} + \frac{1}{\alpha_0} - \frac{3}{2} - \lambda_0 T \left(\frac{\alpha_0^2}{2} - \frac{2}{\alpha_0} + \frac{3}{2}\right)\right] \tag{6.20}$$

La variación de entropía a longitud constante cuando se da un cambio de temperatura viene dada por

$$\Delta_2 S(T_0, T) = \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT \tag{6.21}$$

e introduciendo el calor a longitud constante como

$$c_l = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l \tag{6.22}$$

la variación de entropía se calcula fácilmente como

$$\Delta_2 S(T_0, T) = c_l \ln \frac{T}{T_0} \tag{6.23}$$

Es un hecho experimental que cuando una banda de caucho se estira bruscamente, aumenta su temperatura. Para calcular este incremento de temperatura podemos conectar los estados inicial y final mediante dos procesos reversibles: un alargamiento isotérmico $(l_0, T_0) \to (l, T_0)$ seguido de un incremento de temperatura $(l, T_0) \to (l, T)$. Nótese que estos dos procesos no forman una trayectoria reversible adiabática entre los estados inicial y final. Pero sabemos dos cosas: a) que los estados inicial y final están conectados por una trayectoria reversible adiabática, en un sentido u otro, y que b) la entropía es una función de estado. De la primera afirmación se sigue que para la trayectoria reversible adiabática $\Delta S = 0$, y de la segunda que $\Delta_1 S + \Delta_2 S = \Delta S = 0$. Por tanto, la temperatura final viene dada por la ecuación:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{kl_0}{c_l} \left[\frac{\alpha_0^2}{2} + \frac{1}{\alpha_0} - \frac{3}{2} - \lambda_0 T_0 \left(\frac{\alpha_0^2}{2} - \frac{2}{\alpha_0} + \frac{3}{2} \right) \right] \tag{6.24}$$

6.3. Tensión superficial

La tensión superficial que aparece en la superficie de un líquido es fenómeno bien conocido y su tratamiento termodinámico es similar al de la banda elástica. De hecho, formalmente el primer principio se expresa exactamente igual, y la única diferencia se encuentra en el significado de los términos cuyo producto es el trabajo infinitesimal. Por supuesto, la ecuación de estado es específica, y ahí es donde radica la principal diferencia. El hecho experimental es que es preciso efectuar un cierto trabajo para incrementar el área de la superficie del líquido, hecho que puede extrapolarse a películas delgadas y membranas. Ese trabajo es proporcional al incremento del área, de manera que

$$dU = TdS + \sigma dA \tag{6.25}$$

donde σ es el coeficiente de tensión superficial. Las ecuaciones de estado son $T(S, A)$ y $\sigma(S, A)$, de donde podríamos eliminar la entropía y usar $\sigma(T, A)$. Es otro hecho experimental que en realidad la tensión superficial es función sólo de la temperatura: $\sigma(T)$ y que esta relación se ajusta bien a la conocida como *ecuación de Eötvös*:

$$\sigma = k \frac{T_c - T}{\nu^{2/3}} \tag{6.26}$$

donde k es una constante que se determina experimentalmente, T_c una temperatura crítica y ν el volumen molar del líquido. De la expresión del primer principio:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_A = T \tag{6.27}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_S = \sigma \tag{6.28}$$

De la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_A \tag{6.29}$$

se sigue que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_s = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_A = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A \tag{6.30}$$

y de la ecuación de Eötvös:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = \frac{k}{\nu^{2/3}} = \frac{\sigma}{T_c - T} \tag{6.31}$$

si despreciamos la variación del volumen molar con la temperatura. En una transformación $A_1 \rightarrow A_2$ a temperatura constante:

$$\Delta S = \int_{A_1}^{A_2} \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T dA = \frac{k}{\nu^{2/3}}(A_2 - A_1) \tag{6.32}$$

Finalmente, en una variación reversible adiabática:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T \tag{6.33}$$

Introduciendo el calor a superficie constante:

$$c_A = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \tag{6.34}$$

tenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = -\frac{T}{c_A}\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\frac{T}{c_A}\frac{k}{\nu^{2/3}} \tag{6.35}$$

Esto significa que un aumento adiabático del área produce una disminución de su temperatura.

6.4. Sistemas «ydx»

Formalmente, el problema de la banda elástica y el tratamiento de la tensión superficial son similares entre sí y también similares a otros, como un gas sobre el que se hace trabajo modificando su volumen o una pila cuya f.e.m. es función de la temperatura. De hecho, el primer principio se escribe para todos estos casos de forma idéntica:

$$\begin{aligned} dU &= TdS + \tau dl \\ dU &= TdS + \sigma dA \\ dU &= TdS - PdV \\ dU &= TdS + EdZ \end{aligned} \tag{6.36}$$

Esto motiva el estudio más general de sistemas para los que el primer principio se escribe como

$$dU = TdS + ydx \tag{6.37}$$

En cada caso, las ecuaciones de estado tendrán sus formas particulares. Veamos qué puede obtenerse a partir únicamente de las dependencias expresadas en estas ecuaciones, con independencia de sus formas concretas.

Del primer principio:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x \tag{6.38}$$

y

$$y = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S \tag{6.39}$$

Contamos también con la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = \left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_x \tag{6.40}$$

mientras que, de la homogeneidad de $U(S, x)$:

$$U = TS + yx \tag{6.41}$$

de donde se sigue la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$0 = SdT + xdy \tag{6.42}$$

Las ecuaciones de estado son $T(S, x)$ e $y(S, x)$ de donde puede eliminarse la entropía y obtener $y(T, x)$, que es conocida como «ecuación térmica de estado». A $U(T, x)$ se le llama «ecuación calórica de estado». Por analogía, introduciremos los calores:

$$c_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \tag{6.43}$$

y

$$c_y = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y \tag{6.44}$$

y el coeficiente térmico

$$\lambda = \frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y \tag{6.45}$$

Podemos ahora preguntarnos por la variación de energía interna y entropía cuando varía alguna de las variables de estado y por su incremento en procesos de la forma $(x_0, T_0) \rightarrow (x_1, T_1)$, que mediante la ecuación térmica pueden plantearse en la forma $(x_0, y_0) \rightarrow (x_1, y_1)$ o $(y_0, T_0) \rightarrow (y_1, T_1)$. A tal efecto, calcularemos algunas derivadas:

(1)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = y + T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \tag{6.46}$$

Pero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_x \tag{6.47}$$

y finalmente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \tag{6.48}$$

que se obtiene de $y(T,x)$, teniendo entonces

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = y - T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \tag{6.49}$$

(2) A partir de la anterior:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \tag{6.50}$$

donde nuevamente acudimos a $y(T,x)$

(3) Aunque ya hemos considerado esta derivada, veamos una forma alternativa:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = \frac{c_x}{T}\left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_x \tag{6.51}$$

(4) De igual manera:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \tag{6.52}$$

(5) De

$$y = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_U = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_U \tag{6.53}$$

Como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_U \tag{6.54}$$

Teniendo en cuenta las definiciones de T y c_x y los resultados anteriores:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_U = \frac{1}{c_x}\left[T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x - y\right] \tag{6.55}$$

(6)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_S = y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_S \tag{6.56}$$

Ahora bien:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = -\frac{T}{c_y}\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T \tag{6.57}$$

Queda por calcular

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T = -\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \tag{6.58}$$

(7)

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T + \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \tag{6.59}$$

Respecto a la última:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\frac{T}{c_x}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \frac{T}{c_x}\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \tag{6.60}$$

Evidentemente, pueden plantearse otras derivadas, prolongando un ejercicio que creemos ya es suficientemente ilustrativo. Por ejemplo, en una transformación $(x_0, T_0) \to (x_1, T_1)$ podemos considerar los estados inicial y final conectados mediante un estado intermedio (x_1, T_0), de forma que primero se efectúa una transformación isoterma y luego una transformación a x constante:

$$\Delta U = \int_{x_0}^{x^1} \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx + \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT \tag{6.61}$$

con una expresión similar para la entropía:

$$\Delta S = \int_{x_0}^{x^1} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T dx + \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x dT \tag{6.62}$$

Dadas una formas concretas para las ecuaciones térmica y calórica es posible calcular en cada caso estos incrementos.

Capítulo 7

Gases

Continuamos en este capítulo presentando algunas aplicaciones de la TD. Siguen siendo válidas las advertencias hechas al comienzo del capítulo anterior, e insistiremos en ellas.

7.1. Gas ideal. Ecuación fundamental

La mecánica estadísitica clásica proporciona la ecuación fundamental para aquellos gases formados por moléculas que no interaccionan entre sí, y que llamamos «gases ideales». Los gases reales se aproximan a los ideales, tanto más cuanto mayor sea la temperatura. Nuevamente hacemos notar que la TD no puede obtener la ecuación fundamental, sino que ésta ha de serle suministrada por otras ciencias. Para los gases ideales de un solo componente la ecuación fundamental es

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + N f(\frac{U}{N}) + RT \ln \left(\frac{V N_0}{V_0 N} \right) \tag{7.1}$$

donde R es una constante y $f(u)$ una función que depende de la estructura de las moléculas del gas. Como la TD es una ciencia macroscópica, no sabe de moléculas: otra razón por la que ella no puede alcanzar la ecuación fundamental. La condición $S(U_0, V_0, N_0) = S_0$ impone $f(u_0) = 0$.

7.2. Ecuaciones de estado

En la ecuación fundamental está contenida toda la información termodinámica del sistema. Empezamos por las ecuaciones de estado. Así:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = N\frac{df}{du}\frac{du}{dU} = \frac{df}{du} \tag{7.2}$$

Como f es función sólo de u, será también $T(u)$, luego

$$f = \int_{u_0}^{u} \frac{du'}{T(u')} \tag{7.3}$$

Con lo cual

$$S = \frac{N}{N_0}S_0 + N\int_{u_0}^{u} \frac{du'}{T(u')} + NR\ln\left(\frac{VN_0}{V_0N}\right) \tag{7.4}$$

la segunda ecuación de estado es

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{NR}{V} \tag{7.5}$$

o

$$PV = NRT \tag{7.6}$$

Es interesante señalar que la relación anterior es válida sea cual sea la forma de la función $T(u)$. La tercera ecuación de estado es

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{S_0}{N_0} - \int_{u_0}^{u} \frac{du'}{T(u')} + \frac{U}{NT} - R\ln\left(\frac{VN_0}{V_0N}\right) + R \tag{7.7}$$

donde hemos usado el hecho de que

$$\frac{d}{dx}\int_{a}^{g(x)} f(y)dy = f(g)\frac{dg}{dx} \tag{7.8}$$

7.3. Derivadas fundamentales

Vimos que para los sistemas simples cualquier derivada puede expresarse en función de otras tres, que elegimos como α, κ_T y c_V. En el caso que nos ocupa estas derivadas fundamentales valen

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \tag{7.9}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} \tag{7.10}$$

$$c_P - c_V = \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} = R \tag{7.11}$$

lo cual no significa que c_P y c_V sean constantes por separado, aunque lo sea su diferencia. Puesto que T es sólo función de u, será también $u(T)$, y si

$$du = c_V(T)dT \tag{7.12}$$

se sigue

$$U = U_0 + N\int_{T_0}^{T} c_V(T')dT' \tag{7.13}$$

mientras que la ecuación fundamental queda

$$S = \frac{N}{N_0}S_0 + N\int_{T_0}^{T}\frac{c_V}{T'}dT' + NR\ln\left(\frac{VN_0}{V_0N}\right) \tag{7.14}$$

(7.13) y (7.14) pueden considerarse un par de ecuaciones paramétricas en T. La eliminación del parámetro nos devuelve la ecuación fundamental.

7.4. Relación de Gibbs-Duhem

A partir de las ecuaciones de estado, la relación de Gibbs-Duhem se encuentra enseguida:

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{S_0}{N_0} - \int_{u_0}^{u}\frac{du}{T(u)} + \frac{U}{NT} - R\ln\left(\frac{VN_0}{V_0N}\right) + R \tag{7.15}$$

Usando $PV = NRT$ y reordenando:

$$\mu = RT\left[\Phi(T) + \ln P\right] \tag{7.16}$$

donde

$$\Phi(T) = RT\left[1 - \frac{S_0}{N_0 R} - \frac{1}{R}\int_{u_0}^{u} \frac{du}{T(u)} + \frac{U}{NRT} - \ln\frac{RTN_0}{V_0}\right] \tag{7.17}$$

Cuando tenemos una mezcla de gases ideales, que hemos definido como aquellos cuyas moléculas no interaccionan entre sí, es razonable suponer, debido a la no interacción, que la presión total de un volumen de una mezcla de gases ideales es la suma de las presiones de cada componente, ya que cualquier componente ocupa la totalidad del volumen considerado. De hecho, la mecánica estadística demuestra que esto es así. Podríamos partir de la ecuación fundamental para una mezcla de varios gases ideales, y razonar a partir de ahí, aunque los cálculos se vuelven algo farragosos, o bien podemos considerar como un resultado experimental que la presión de la componente j de una mezcla de gases es una fracción de la presión total P, y que esta fracción viene dada por la fracción molar de la componente j: $P_j = x_j P$. De una forma u otra, tenemos que

$$\mu_j = RT\left[\Phi_j(T) + \ln P_j\right] = RT\left[\Phi_j(T) + \ln P + \ln x_j\right] \tag{7.18}$$

Una forma explícita para el potencial químico nos permite volver a los razonamientos sobre el equilibrio químico. Recordando que la condición de equilibrio se expresa como:

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \tag{7.19}$$

escribimos ahora:

$$\sum_j \nu_j \ln x_j = -\sum_j \nu_j \ln P - \sum_j \nu_j \Phi_j(T) \tag{7.20}$$

Definiendo

$$\ln K(T) = -\sum_j \nu_j \Phi_j(T) \tag{7.21}$$

Y combinando las dos últimas ecuaciones:

$$\prod_j x_j^{\nu_j} = P^{-\sum \nu_j} K(T) \tag{7.22}$$

expresión que se conoce como *ley de acción de masas*. De forma análoga, teníamos para el calor de reacción la expresión:

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_j \nu_j\mu_j\right)\right]_{P,N_j} \tag{7.23}$$

que ahora se escribe

$$\begin{aligned}\frac{dH}{d\tilde{N}} &= -T\frac{\partial}{\partial T}\left(RT\sum_j \nu_j\Phi_j + RT\sum_j \nu_j \ln P + RT\sum_j \nu_j \ln x_j\right)_{P,N_j} \\ &= \sum_j \nu_j\mu_j - RT^2\frac{d}{dT}\ln K(T) \end{aligned} \tag{7.24}$$

y teniendo en cuenta que en el equilibrio se anula $\sum \nu_j\mu_j$,

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = RT^2\frac{d}{dT}\ln K(T) \tag{7.25}$$

que se conoce como relación de Van't Hoff. Vemos cómo la ley de acción de masas nos permite encontrar la constante química a cada temperatura midiendo las concentraciones de las distintas especies químicas. Una vez conocida la constante química para distintas temperaturas, la relación de Van't Hoff proporciona el calor de reacción sin necesidad de acudir a medidas calorimétricas.

7.5. Gases cuánticos

Un gas ideal cuántico es un sistema simple para el que se verifica la relación

$$Pv = gu \tag{7.26}$$

donde g es una constante. La ecuación (7.26) no es ni la ecuación térmica $P(T,V)$ ni la ecuación calórica $U(T,V)$. Pero las ecuaciones térmica y calórica están relacionadas por

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{7.27}$$

En efecto:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{7.28}$$

pero

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{7.29}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \tag{7.30}$$

y la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{7.31}$$

completa la demostración. A esta relación entre las ecuaciones calórica y térmica ya habíamos llegado en (4.55), y también encontramos su equivalente en (6.8), además de en (6.49). Combinando (7.26) y (7.27):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{Tg}{v}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v - \frac{gu}{v} \tag{7.32}$$

que se puede re-escribir como

$$\left(\frac{\partial \ln u}{\partial \ln v^{-g}}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln u}{\partial \ln T}\right)_v = 1 \tag{7.33}$$

Esta es una ecuación del tipo

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 \tag{7.34}$$

y se resuelve mediante el cambio de variable

$$\begin{aligned} \xi &= ax + by \\ \eta &= cx + dy \end{aligned} \tag{7.35}$$

Se sigue que

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = (a+b)\left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right) + (c+d)\left(\frac{\partial z}{\partial \eta}\right) \tag{7.36}$$

Tomando $a = -b = 1$ y $c = d = 1$:

$$z = \frac{1}{2}\eta + \varphi(x-y) \tag{7.37}$$

donde φ es una función arbitraria de ξ. En nuestro caso:

$$\ln u = \frac{1}{2}\left(\ln v^{-g} + \ln T\right) + \varphi\left(\ln v^{-g} - \ln T\right) \tag{7.38}$$

Llamaremos por conveniencia $w = Tv^g$, y escribiendo la función arbitraria como

$$\ln e^{\varphi(w)} \tag{7.39}$$

tenemos que

$$\ln u = \ln \frac{T}{\sqrt{w}} e^{\varphi(w)} \tag{7.40}$$

Finalmente, escribimos la ecuación calórica como

$$u = T\phi(w) = v^{-g} w\phi(w) \tag{7.41}$$

De aquí se sigue la ecuación térmica:

$$Pv = gT\phi(w) \tag{7.42}$$

y es cuestión de cálculo ver que

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \phi(w) + w\phi'(w) \tag{7.43}$$

es decir, que el calor molar a volumen constante es sólo función de w, de la misma forma que ocurre con la entropía:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dv \tag{7.44}$$

Sustituyendo

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \tag{7.45}$$

y la expresión de P/T obtenida de la ecuación calórica, se sigue

$$ds = (\phi + w\phi')d\ln w \tag{7.46}$$

Los potenciales molares de Helmholt, Entalpía y función de Gibbs son también funciones sólo de w:

$$\begin{aligned} f &= T[\phi(w) - s(w)] \\ h &= (1+g)T\phi(w) \\ \mu &= T[(1+g)\phi(w) - s(w)] \end{aligned} \tag{7.47}$$